

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Einfluss der Rückgrat-Liganden auf das Verhalten α -P,P und α -P,S-substituierter Wolfram-Alkinkomplexe

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Stephan Ludwig, geb. am 03.08.1993 in Schwerin

Rostock, 20.04.2020

Gutachter:

Prof. Dr. Wolfram W. Seidel, Universität Rostock, Institut für Chemie

Prof. Dr. Axel Schulz, Universität Rostock, Institut für Chemie

Jahr der Einreichung: 2020

Jahr der Verteidigung: 2020

Wissenschaftlicher Lebenslauf

08/2020 -	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der HS Wismar
10/2016 - 03/2020	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Rostock Promotionsstudium
10/2014 - 09/2016	Studium der Chemie, Universität Rostock Abschluss: Master of Science
10/2011 - 08/2014	Studium der Chemie, Universität Rostock Abschluss: Bachelor of Science
09/2003 - 07/2011	Goethe-Gymnasium, Schwerin Abschluss: Abitur

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2016 bis April 2020 am Institut für Chemie der Universität Rostock in der Abteilung für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfram W. Seidel angefertigt.

Erklärung

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.

2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den

Stephan Ludwig

Danksagung

Prof. Wolfram Seidel hat mich seit Beginn meiner Bachelorarbeit sechs Jahre lang in seiner Arbeitsgruppe aufgenommen und stets mit interessanten Themen, vielen Vorschlägen und auch weniger auf die Chemie ausgerichteten Gesprächen versorgt, wofür ich ihm meinen Dank aussprechen möchte. Ich freue mich für einen Chef gearbeitet zu haben, der die Freude an der Grundlagenforschung und den ästhetischen Aspekt der Chemie über einen erzwungenen Fokus auf Anwendbarkeit und den aktuellen Zeitgeschmack der Literatur stellt.

Dem/ der dafür verantwortlichen Hochschullehrer/in möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Seidel, die mich seit meiner Bachelorarbeit bei meinem wissenschaftlichen Werdegang begleitet haben, gebührt ebenfalls großer Dank. Besonders hervorzuheben sind dabei Manuel Folk und Dr. Kai Helmdach, die mich während meiner Bachelor- und Masterarbeit in die synthetische Chemie eingearbeitet haben. Dr. Elisa Erdmann, Felix Hilmer, Mareike Hüttenschmidt, Dr. Steffen Kleinschmidt, Helge Lange, Nils Pardemann, Dr. Julia Rüger, Martin Stürminger, Paula Thiem und Christopher Timmermann danke ich nicht nur für die gute Zusammenarbeit, sondern vor allen Dingen die freundschaftliche Atmosphäre, die den Gang ins Labor auch dann zur Freude machte, wenn die Chemie gerade für Frustration sorgen wollte.

Besonderer Dank gilt auch meinen Premium-Bachelorstudenten Nils Pardemann, Friederike Hamann und Malte Reihwald, die dank ihrer mitgebrachten Motivation und guten synthetischen Fähigkeit einige der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse produziert haben.

Die analytische Abteilung hat selbstverständlich einen großen Anteil der Arbeit geleistet, die in die hier vorgestellten Ergebnisse eingeflossen ist. Besonders hervorheben möchte ich Dr. Dirk Michalik, Brigitte Goronzi und Heike Borgwaldt, die eine hochgradig verlässliche NMR-Abteilung betreiben und immer bereit waren, mir mit Rat und Tat zu helfen. Dr. Alexander Villingner und Isabel Schicht von der X-Ray-Abteilung waren jederzeit schnell zur Stelle, wenn es Kristalle zu messen gab. Dr. Jabor Rabeah vom Likat hat einige Tage damit verbracht, meine EPRs zu messen. Ihnen und allen anderen das Institut am Laufen haltenden Mitarbeitern bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Meine Familie hat mir auf meinem Bildungsweg nie etwas anderes als ihre volle Unterstützung gegeben. Von der Förderung meiner Interessen in der Kindheit, über die Finanzierung meines Studiums bis hin zur moralischen Unterstützung während der Promotion standen sie immer an meiner Seite, wofür ich sehr dankbar bin.

Diese Arbeit trotz der damit einhergehenden Belastung fertigzustellen und nicht zu verzweifeln, wäre ohne die Unterstützung meiner Freundin Lena viel schwerer gewesen, weshalb ich ihr sehr dankbar bin.

Zu guter Letzt wären das Studium und die Promotionsphase ohne meine Freunde bei Weitem nicht die schöne Zeit gewesen, als die ich sie erfahren durfte. Viele gemeinsame Stunden in und außerhalb der Uni haben Verbindungen geknüpft, die zu den größten Bereicherungen meines Lebens gehören.

*What is true is already so.
Owning up to it doesn't make it worse.
Not being open about it doesn't make it go away.
And because it's true, it is what is there to be interacted with.*

-E. Gendlin

Zusammenfassung/ Summary

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden in Komplexen des Typs $[(Tp^*)W(CO)(X)(Ph_2PC_2PPh_2)]$ und $[(Tp')W(CO)(X)(Ph_2PC_2SBn)]$ als X diverse Liganden zum Einsatz gebracht und die dadurch erhaltenen Verbindungen hinsichtlich des X-Einflusses charakterisiert. An den Diphosphankomplexen konnte auf diese Weise ein Redoxfenster für den W^{II}/W^{III} -Übergang von 0,83 V aufgespannt werden, wobei andere Eigenschaften der Verbindungen klare Korrelationen mit dem Elektronenreichtum des Metalls zeigen. Die Diphosphanliganden wurden in einfachen Katalysen eingesetzt, wobei in der Sonogashira-Reaktion für verschiedene Liganden unterschiedliche Ausbeuten erhalten wurden, ein linearer Zusammenhang mit der Donorstärke des X-Liganden aber nicht zu beobachten war. An den gemischt P- und S-Donor-Alkinkomplexen wurden vor allen Dingen ihre Komplexe mit dem Rutheniumzentrum $[Ru(Cp)(PPh_3)]$ untersucht, von denen jeweils Diastereomerenpaare existieren. Während durch den Einsatz deutlich elektronenreicher bzw. -armer W-Zentren eine Oxidation an einem der beiden Metallzentren erzwungen werden konnte, zeigen die Komplexe mit mittlerem Elektronenreichtum eine chiralitätsabhängige Regioselektivität der Oxidation.

Within the scope of the investigations presented here, various ligands were used as X in complexes of the type $[(Tp^*)W(CO)(X)(Ph_2PC_2PPh_2)]$ and $[(Tp')W(CO)(X)(Ph_2PC_2SBn)]$ and the resulting compounds were characterized with respect to the influence of X. In this way, a redox window for the W^{II}/W^{III} oxidation of 0.83 V could be opened at the diphosphine complexes, with other properties of the compounds showing clear correlations with the electronic situation at the metal. The diphosphine ligands were used in simple catalytic conversions, whereby different yields were obtained for different ligands in the Sonogashira reaction, but a linear correlation with the donor strength of the X ligand could not be observed. The mixed P- and S-donor alkyne complexes were mainly investigated in their complexes with the ruthenium center $[Ru(Cp)(PPh_3)]$, of which diastereomer pairs exist. While oxidation at one of the two metal centers could be forced by the use of clearly electron-rich or electron-poor W centers, the complexes with medium electron abundance show a chirality-dependent regioselectivity of the oxidation.

Abkürzungs-Verzeichnis

acdt	Acetylendithiol
acdt ²⁻	Acetylendithiolat
AcFc	Acetylferrocen
ASS	Acetylsalicylsäure
ATR	abgeschwächte Totalreflexions- Infrarotspektroskopie
BAr ^F	Tetra(3,5-trifluormethyl)phenylborat
Bn	Benzyl
Bu	<i>n</i> -Butyl
btmsa	Bis(trimethylsilyl)acetylen
Ch	Chalkogen
COD	1,5-Cycloocatdien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Decamethylcyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie/ Cyclovoltammogramm
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie (-Rechnung)
dppa	Bis(diphenylphosphino)acetylen
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EPR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
EtOAc	Ethylacetat
EtOPr	Ethylpropionat
Fc	Ferrocen
GC	Gaschromatographie
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HOTf	Trifluormethansulfonsäure
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ⁱ Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MOF	Metal Organic Framework
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NIR	Nah-Infrarot
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OC4SPh	4-Phenylthio-1-butanolat
OM	Oxidationsmittel
OTf	Triflat = Trifluormethansulfonat
Ph	Phenyl
pip	Piperidin
py	Pyridin
SCE	Saturated Calomel Electrode
SCP _y	Pyridin-2-Methylthiolat
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital
SP _y	Pyridin-2-Thiolat
rf	reflux = Reaktion bei Siedetemperatur des Lösungsmittels
rt	Raumtemperatur
TBA	Tetrabutylammonium
^t Bu	<i>t</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
Tol	Toluen
Tp	beliebig substituierte Hydrido{tris(pyrazolyl)}borate
Tp'	Hydrido{tris(3,5-dimethylpyrazolyl)}borat
Tp*	Hydrido{tris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)}borat
UV/VIS	Elektronenabsorptionsspektroskopie
XRD	Kristallstrukturanalyse
Xy	Xylyl = 2,6-Dimethylphenyl

Inhalt

Erklärung	I
Danksagung	II
Zusammenfassung/ Summary	IV
Abkürzungs-Verzeichnis	V
1 Einleitung	1
1.1 α -Donor-substituierte Alkin-Komplexe	1
1.2 Diphosphanliganden und ihr Einsatz in der Katalyse	5
1.3 P,S-Donorliganden	7
1.4 Redoxisomerie - Valenztautomerie - Elektromerie	10
2 Elektrophile Substitution an terminalen Alkinkomplexen	13
3 Diphosphan-Alkinkomplexe	17
3.1 Überblick, Motivation und Synthesestrategie	17
3.2 Chlorid-, Bromid- und Iodid-dppa-Komplexe	19
3.3 Elektronenarme dppa-Komplexe	29
3.4 Elektronenreiche dppa-Komplexe	39
3.5. Trends in Abhängigkeit des X-Liganden	51
3.6 Einsatz der Diphosphanliganden in der Katalyse	55
3.6.1 Hydrierungsversuche	56
3.6.2 Sonogashira-Reaktion	58
4 Redoxisomerie in P,S-Alkin-verbrückten W-Ru-Komplexen	64
4.1 Vorangegangene Untersuchungen und Motivation	64
4.2 Ligandensubstitution am Ruthenium	67
4.2.1 Einführung einer IR-Sonde am Ruthenium	67
4.2.2 Nutzung eines isopropylsubstituierten Phosphans	72
4.3 Ligandensubstitution am Wolfram	76
4.3.1 W-Bromid-Komplexe	76
4.3.2 W-Cyanid-Komplexe	87
4.3.3 W-Fluorid-Komplexe	95
4.3.4 W-SPh-Komplexe	104

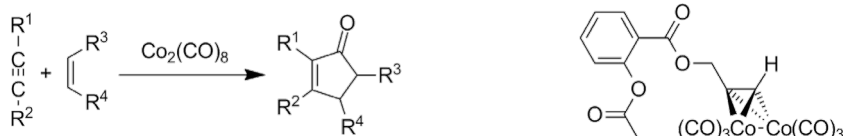
4.4 Begründungsansätze für die Redoxisomerie	112
5 Weitere Untersuchungen mit P,S-Donor-Alkinkomplexen	117
6 Zusammenfassung und Ausblick	127
7 Experimenteller Teil	133
7.1 Arbeitstechniken, Analysenmethoden und verwendete Geräte	133
7.2 Synthesevorschriften	135
7.2.1 Komplexe des Typs [(Tp)W(CO)(X)(C ₂ H ₂)]	135
7.2.2 Komplexe des Typs [(Tp)W(CO)(X)(C ₂ H{PPh ₂ })]	147
7.2.3 Komplexe des Typs [(Tp)W(CO)(X)(C ₂ {PPh ₂ }) ₂]	160
7.2.4 Komplexe des Typs [(Tp)W(CO)(X)(C ₂ H{SBn})]	174
7.2.5 Komplexe des Typs [(Tp)W(CO)(X)(C ₂ {PPh ₂ }{SBn})]	185
7.2.6 Andere einkernige Komplexe	193
7.2.7 Mehrkernige Komplexe mit P-substituierten Alkinen	197
7.2.8 Mehrkernige Komplexe mit S- und P-substituierten Alkinen	209
7.3 Kristallographische Daten	223
7.3.1 Einkernige Komplexe nicht-Donoratom-substituierter Alkine	223
7.3.2 Einkernige Komplexe mit P-substituierten Alkinen	228
7.3.3 Einkernige Komplexe mit S- (und P-) substituierten Alkinen	248
7.3.4 Mehrkernige Komplexe mit P-substituierten Alkinen	252
7.3.5 Mehrkernige Komplexe mit S- (und P-) substituierten Alkinen	261
8 Literaturverzeichnis	273

1 Einleitung

1.1 α -Donor-substituierte Alkin-Komplexe

Die Untersuchung von Komplexen koordinativ gebundener Alkine ist seit geraumer Zeit Gegenstand der Forschung in der metallorganischen Chemie. Erste Untersuchungen aus den 1950er Jahren von WOTIZ und GREENFIELD beschreiben die Verdrängung von Carbonylliganden aus Cobaltkomplexen der Oxidationsstufe ± 0 ,^[1] wobei die Alkine als mehrere Co-Atome verbindende Brückenliganden fungieren^[2] und auch Reaktionen miteinander eingehen können.^[3] Dieser Bindungsmodus wurde einiger Zeit später in der PAUSON-KHAND-Reaktion für die Synthese substituierter Cyclopentone ausgenutzt.^[4] Chirale Vertreter der Verbindungsklasse sind in der Lage, diese Information auf Reaktionsprodukte zu übertragen.^[5] Modernere Anwendungen beinhalten Untersuchungen zur Anti-Tumor-Aktivität von Acetylsalicylsäurederivaten ähnlicher Verbindungen^[6] und die Feststellung möglicher Wirkungsmechanismen im Körper.^[7]

Schema 1. Allgemeine Pauson-Khand-Reaktion (links) und Co-ASS (rechts) als cytotoxisches Molekül mit dem typischen Strukturmerkmal für Co-Carbonyl-Alkinkomplexe.



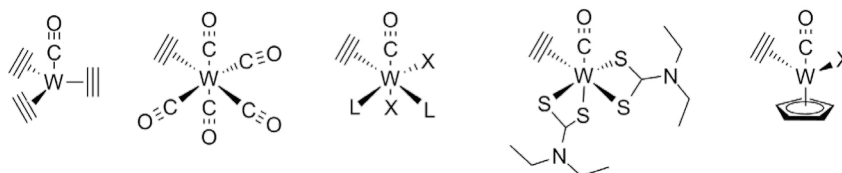
Die Bandbreite der mit η^2 -Alkinliganden ausgestatteten Metallzentren beinhaltet heutzutage die meisten Übergangsmetalle. Ausgewählte Beispiele enthalten isolierte Komplexe aller Metalle der Gruppen 4 und 5 (Ti,^[8] Zr,^[8] Hf,^[9] V,^[10] Nb,^[11] Ta^[11]) sowie 10 und 11 (Ni,^[12,13] Pd,^[13] Pt,^[14] Cu,^[15] Ag,^[15] Au^[16]). Aus den anderen Gruppen konnten Komplexe mit Re,^[17] Fe,^[18] Ru,^[19] Co (s.o.) und Ir^[20] erhalten werden. Alkin-Verbindungen der Elemente Mangan (nur intermediär^[21]), Rhodium (neigt zu Umlagerungen,^[22] stabilisierbar durch Pincer-Liganden^[23]) und Cadmium (nur im Mehrkerner mit Platin^[24]) sind offenbar schwerer zu realisieren.

1.1 α -Donor-substituierte Alkin-Komplexe

Als besonders ergiebig hat sich unter anderem die Chemie von Alkincomplexen der Gruppe-6-Elemente Molybdän und Wolfram herausgestellt.^[25] Auch vom Chrom sind Alkin Komplexe bekannt; sein Verhalten weicht im Vergleich zu den schwereren Homologen aber ab, sodass beispielsweise das ungewöhnliche Strukturmotiv $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PhC}_2\text{Ph})_2]$ gefunden wurde.^[26]

Erste Untersuchungen an Mo und W aus den 1960ern beschäftigten sich mit dem Verhalten von $[\text{M}(\text{CO})(\text{Alkin})_3]$,^[27] wobei bereits dort der π -azide Charakter der Dreifachbindung festgestellt wurde. CO-Resonanzen um 2050 cm^{-1} trotz des formal ungeladenen Metallzentrums weisen auf eine starke π -Rückbindung vom Metall in die Dreifachbindung hin.^[28] Die erste Strukturanalyse dieses Verbindungstyps für $[\text{W}(\text{CO})(\text{PhC}_2\text{Ph})_3]$ ^[29] bewies die Bindung des Alkins als „4-Elektronen-Donor“, wobei diese Bezeichnung aufgrund der komplexen Bindungssituation eine vereinfachende Näherung darstellt.^[25] Als „2-Elektronen-Donor“ fungieren Alkine hingegen in Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{Alkin})]$.^[30]

Schema 2. Umfangreich untersuchte Typen von Alkincomplexen des Wolframs. Aus Gründen der Übersichtlichkeit repräsentiert Acetylen eine ganze Reihe von Alkinen.



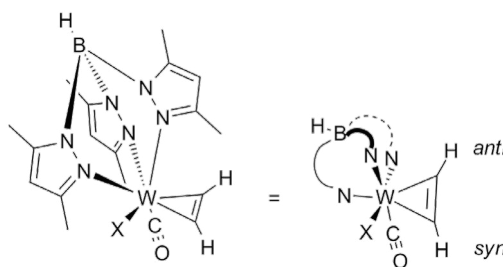
Das Verhalten von Komplexen mit nur einem koordinativ gebundenen Alkin wurde sowohl in Gegenwart chelatisierender Liganden als auch ohne solche untersucht. Neben siebenfach koordinierten Spezies^[31] konnte am d^4 -System $[\text{W}(\text{CO})(\text{Alkin})\text{L}_2\text{X}_2]$ mit $\text{L} = \text{PR}_3$, CNR und $\text{X} = \text{Halogenid}$ erhalten werden.^[32] Diese Verbindungen werden interessanterweise aus Dimeren des Typs $[\text{W}(\text{CO})(\text{Alkin})_2\text{X}_2]_2$ durch Verdrängung von Alkin durch den jeweiligen L-Liganden generiert, was auf ein Bestreben des Wolframs hindeutet, mit genau einer Dreifachbindung zu wechselwirken. Ersetzt man die X und L-Liganden formal durch zwei bidentate, monoanionische Liganden (v. a. Dithiocarbamate), so lassen sich sowohl von Mo^[33] als auch W^[34] Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{CO})(\text{Alkin})(\text{S}_2\text{CNET}_2)]$ durch Verdrängung eines Carbonyls aus dem 16-Valenzelektronen-Vorläuferkomplex $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)]$ erhalten.

1 Einleitung

Die für diese Schrift prototypischen Verbindungen des Typs $[(\text{Cp})\text{M}(\text{Alkin})\text{LX}]$ werden im Falle des Molybdäns einfach durch Carbonylverdrängung aus $[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ dargestellt,^[35] im Falle von $\text{X} = \text{SR}$ auch für Wolfram.^[36] Im Falle des schwereren Metalls ist dieser Schritt zum Teil etwas komplexer, da es unter CO-Beteiligung zur Bildung von Alkyl- und Acylkomplexen kommen kann, wenn als X-Ligand Carbanionen zum Einsatz kommen.^[37]

Der letztendlich zu den unten diskutierten Komplexen führende Wechsel vom Cp- zum Tp-Liganden^[38] eröffnete eine umfangreiche Chemie an durch diesen Liganden erzwungenermaßen^[39] oktaedrisch koordinierten Komplexen. Die Herstellung der 17-Valenzelektronen-Komplexe $[(\text{Tp})\text{M}(\text{CO})_3]$ (Mo ,^[40] W ^[41]) erlaubte einen einfachen Zugang zu einer Reihe von Alkinkomplexen des Typs $[(\text{Tp})\text{M}(\text{Alkin})(\text{CO})\text{X}]$,^[42] welche in der Folge bezüglich ihrer spektroskopischen und Redox-Eigenschaften systematisch untersucht wurden.^[43] In diesen Verbindungen ist das Alkin in seiner Rotation stark eingeschränkt und ordnet sich weitestgehend in einer Ebene mit dem Carbonyl an. Dieses Verhalten erlaubt eine spektroskopische Unterscheidung der beiden Substituenten an der Dreifachbindung, da einer der Substituenten (*anti* CO) im Anisotropiekegel der Pyrazolringe des Tp-Liganden liegt.^[44]

Schema 3. Im Rahmen dieser Arbeit genutzte Stilisierung (rechts) der Tp-Liganden Tp' (3-H-substituiertes Pyrazol, links) und Tp* (3-Me-substituiertes Pyrazol, nicht dargestellt). Von TEMPLETON eingeführte Benennung der Alkinsubstituenten nach ihrer relativen Stellung zum Carbonylliganden.



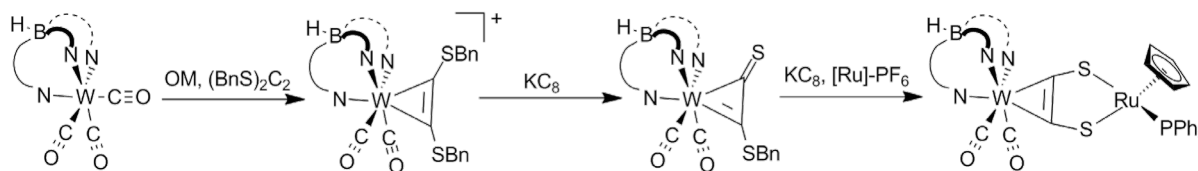
Während sich diese Untersuchungen sowohl über den Einfluss von Alkinsubstituenten als auch des X-Liganden am Metallzentren erstreckten, sind Komplexe in α -Position mit Donoratomen versehender Alkine vorrangig in der Arbeitsgruppe SEIDEL entwickelt worden. Diese stellen eine Klasse von Brückenliganden dar, welche kurze Metall-Metall-Abstände bei gleichzeitiger Planarität ermöglichen, was eine gute Grundlage für das Auftreten intermetallischer Kooperativität darstellt.^[45]

1.1 α -Donor-substituierte Alkin-Komplexe

Für die Einführung dieser Donorfunktionen stehen prinzipiell zwei komplementäre Synthesewege zur Verfügung, wobei entweder große Alkine mit geschützten Donoratomen ans Metall gebracht und diese anschließend freigesetzt, oder zunächst terminale Alkine koordiniert und durch Substitution im Komplex in die gewünschte Spezies überführt werden.

Die erste Strategie kam bei den zunächst untersuchten Komplexen des Acetylendithiolats (acdt^{2-}) zum Einsatz. Da freies Acetylendithiol (acdt) intrinsisch instabil ist und sich durch Umlagerungen stabilisiert, wurden zunächst Wege entwickelt, es durch Schutzgruppen in handhabbare Spezies zu überführen.^[46] Das so beispielsweise erhaltene Bis(benzylthio)acetylen kann dann mit den bekannten Vorläuferkomplexen des Molybdäns,^[47] Wolframs,^[48] Rheniums,^[49] Titans^[50] und Niobs^[47] zur Reaktion gebracht werden. Eine sukzessive Abspaltung der Benzylgruppen und Umsetzung mit geeigneten Metallkomplexen führte dann zu mehrkernigen Verbindungen. So wurden Mehrkerner mit Nickel und Palladium (and W und Mo)^[51], Platin^[52] und Ruthenium^[48,53] (an W) hergestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht.

Schema 4. Exemplarische Abläufe bei der Generierung zweikerniger acdt^{2-} -verbrückter Komplexe.



Neben Schwefeldonoren wurde die Bandbreite in den letzten Jahren durch Versuche mit Halogeniden (Diiodoacetylen,^[54] Bromoacetylene^[55]) und daraus hergestellten N-Donor-Alkinen erweitert.^[56]

Ein signifikantes Problem blieb jedoch für Alkine mit einigen Donoratomen wie zum Beispiel Phosphor eine fehlende, geeignete Schutzgruppentechnik und eine zu hohe Affinität des Vorläuferkomplexes zu den Donorfunktionen, was eine Reaktion mit der Dreifachbindung unterbindet. HELMDACH gelang es, dieses Problem durch die Nutzung elektrophiler Substitution am deprotonierten, terminalen Alkin im Komplex zu lösen, für Details siehe Abschnitte 2 und 3. Die so erhaltenen Diphosphane wurden in Hinsicht ihres Koordinationsverhaltens untersucht, wobei beispielsweise die eigentlich stark eingeschränkte Rotation der Alkine durch Koordination an Platin freigeschaltet werden konnte.^[57] Daneben stellte sich heraus, dass die zu W^{III} oxidierten Vertreter der

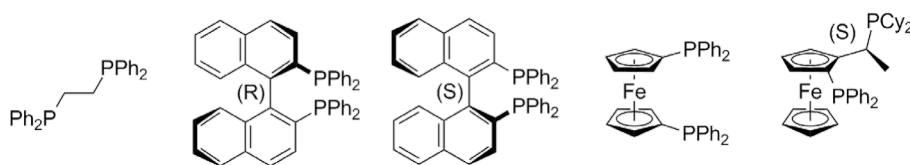
Verbindungsklasse $[(Tp)M(Alkin)(CO)X]$ im Falle von P-Substituenten am Alkin in der Lage sind, Stickstoffmonoxid zu spalten.^[58] Die P-Chalkogenide der Diphosphane und das Koordinationsverhalten der so erhaltenen Liganden wurde ebenfalls untersucht.^[59]

1.2 Diphosphanliganden und ihr Einsatz in der Katalyse

Den Einstieg in die Verwendung von Phosphanen in katalytischen Umsetzungen stellt REPPES Beobachtung von 1948 dar, dass die Trimerisierung von Alkinen durch Nickelcarbonyl besser abläuft, wenn Phosphane zugegen sind.^[60] Seitdem wurde die Chemie der einzähnigen Phosphanliganden umfassend untersucht.^[61]

Die Entwicklung von Liganden, welche zwei Phosphandonororen im selben Molekül aufweisen, begann 1959 mit der Synthese von 1,2-Diphenylphosphinoethan (dppe) durch ISSLEIB und MÜLLER.^[62] Eine einfache Synthese des Liganden wurde später durch CHATT vorgestellt,^[63] der auch als erster die Phenylsubstituenten gegen andere organische Reste austauschte.^[64] Durch IWAMOTO und YUGUCHI konnte 1966 gezeigt werden, dass die Kettenlänge, also das Rückgrat von Diphosphanen, einen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität von Eisenkomplexen hat.^[65] Dass nicht nur der sterische Anspruch (TOLMAN-Winkel^[66]), sondern auch der Bisswinkel^[67] des Liganden starke Effekte auf Katalysen ausübt, ist inzwischen an vielen Beispielen gezeigt worden.^[68] Wird der Abstand zwischen den P-Atomen ausreichend groß und gespannt gehalten, ist sogar eine erzwungene *trans*-Koordination der P-Donoren realisierbar.^[69]

Schema 5. Ausgewählte Diphosphane: dppe, (R)-BINAP, (S)-BINAP, dppf, Josiphos.



Ein weiterer Vorteil von Diphosphanen im Vergleich zu Monophosphanen ist die relativ einfache Einführung einer chiralen Information. Der Ligand 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP)^[70] stellt das wohl bekannteste Beispiel für Moleküle mit axialer

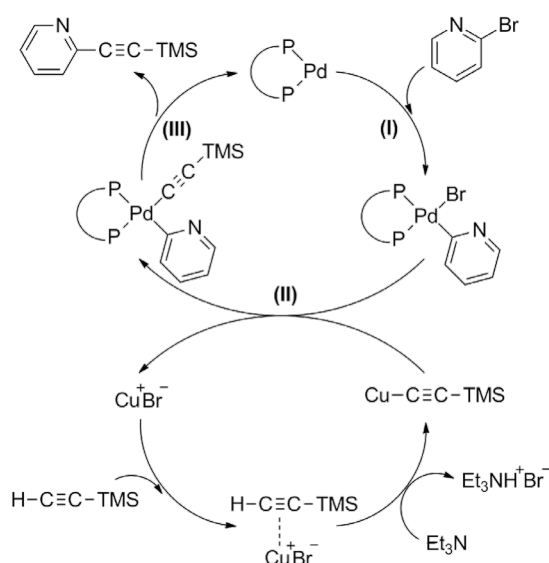
1.2 Diphosphanliganden und ihr Einsatz in der Katalyse

Chiralität dar. Auch wenn inzwischen mit dem Binaphthyl-Strukturmotiv auch einkernige Liganden generiert wurden,^[71] bleiben die Beispiele für ihre Anwendung begrenzt. Selbiges gilt für Beispiele anderer chiraler Monophosliganden.^[72]

Eine weitere Eigenschaft, mit welcher Diphos-Liganden ausgestattet werden können, sind redoxaktive Rückgrate. Auch wenn Beispiele mit rein organischen Redoxzentren existieren,^[73] so basieren fast alle Systeme des Typs auf substituierten Ferrocenen, deren einfachsten Vertreter das 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) darstellt, welches in der Katalyse seit langer Zeit Anwendung findet.^[74] Chirale phosphansubstituierte Ferrocene entsprechen zumeist dem Josiphos-Typ,^[75] dessen Derivate umfassend untersucht wurden und zum Teil industriell genutzt werden.^[76] Die zentrale Ferroceneinheit wird jedoch weniger aufgrund ihrer inhärenten Redoxaktivität benutzt, sondern weil sie robust und ausgesprochen flexibel ist und somit Geometrieänderungen am gebundenen Metall nicht behindert.

Auch wenn Diphosphane in einer Vielzahl katalytischer Umsetzungen zum Einsatz kommen, sind Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen wie die Sonogashira-Reaktion^[77] Klassiker der organischen Synthese.^[78] Diese Reaktion kommt auch im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen (Abschnitt 3.6) zum Einsatz. Trotzdem der Fokus momentan stärker auf N-heterocyclischen Carbenen liegt,^[79] bleiben Diphosphane die für diese Reaktion üblichen Liganden am Palladium. Auch wenn der Mechanismus der Reaktion nicht abschließend aufgeklärt ist, stellt der in Schema 6 dargestellte Ablauf den Konsens in der modernen Literatur dar.^[78]

Schema 6. Sonogashira-Reaktion am Beispiel der Kupplung von 1-Brompyridin und TMS-Acetylen.^[78]



Der Pd-zentrierte Zyklus beinhaltet die typischen Elementarschritte (I) oxidative Addition, (II) Herstellung der Nähe zwischen den zu kuppelnden Partnern und (III) reduktive Eliminierung unter Regenerierung des Katalysators. Letztere stellt üblicherweise den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar und wird durch Liganden mit großen Bisswinkeln begünstigt.^[80] Die benötigte Pd⁰-Spezies aus den eingesetzten Pd^{II}-Chloriden oder -Acetaten überhaupt erst zu generieren, verlangt angesichts der in der Reaktionslösung enthaltenen Amine bei kleinen Ansätzen keine gezielte Zugabe von Reduktionsmitteln. Bei größeren Mengen bietet es sich jedoch an, anfänglich Phenylboronsäure zuzugeben.^[81] Generell wird auch dieser erste Reduktionsschritt durch große Bisswinkel begünstigt.^[82]

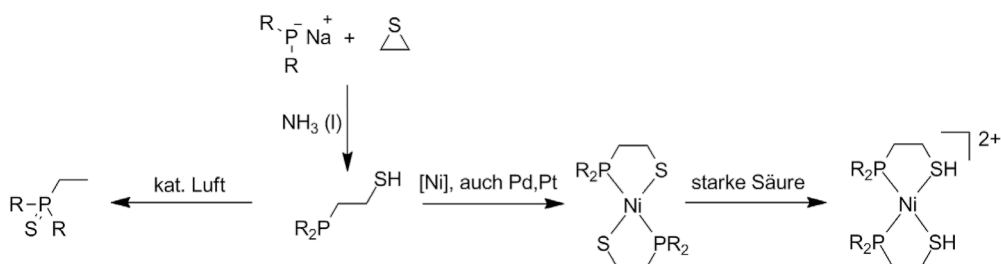
Der Cu-zentrierte Zyklus wird häufig mit einem End-On-kordinierten Acetylid beschrieben, wobei die verwendeten Basen wie Triethylamin für eine Deprotonierung aber eigentlich nicht basisch genug wären. In der Literatur wird daher eine Erhöhung der Säurenstärke des Alkyls durch vorherige Side-On-Koordination an ein weiteres Kupferzentrum vorgeschlagen.^[83]

1.3 P,S-Donorliganden

Obwohl an gemischten Phosphan-Thiolat-Liganden bereits seit langer Zeit geforscht wird, ist die Literatur zu dem Thema im Vergleich zu P,P- oder S,S-Liganden weniger umfangreich.^[84] Eine Reihe 1-PR₂-2-SH-substituierter Ethane wurde 1965 durch SCHWARZENBACH vorgestellt (Schema 7).^[85] Er stellte fest, dass die Basizität der Phosphane durch die Anwesenheit des Thiolats herabgesetzt wird. Daneben neigen seine Liganden an Luft auf Dauer zur Umlagerung in die korrespondierenden 1-P-Sulfide, welche auch bei direkter Umsetzung von Phosphanen mit Thiolen gebildet werden.^[86] Die Liganden konnten mit den Metallen der 10. Gruppe in der Oxidationsstufe II zur Reaktion gebracht werden, was zu den *trans*-Verbindungen von Ni, Pd und Pt mit zwei P,S-Liganden führte. An den entsprechenden Nickelkomplexen konnten sowohl Kristallographie als auch Umlagerungsversuche vorgenommen werden, wobei pH-abhängig das Thiolat unter *trans-cis*-Isomerisierung in ein immer noch ans Metall gebundenes Thiol umgewandelt werden kann. Weitere Untersuchungen der Gruppe betreffen Thioether-Phosphan-Ligandenkombinationen.^[87]

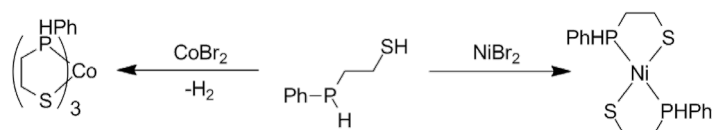
1.3 P,S-Donorliganden

Schema 7. Auswahl aus SCHWARZENBACHS Untersuchungen an 1-P-2-S-Ethanliganden.



Ohne Erwähnung dieser Ergebnisse wurde die ähnliche Reaktion zum β -Mercaptoethyl-phenylphosphin und β -Mercaptoethyl-isopropyl-phenylphosphin 1967 durch ISSLEIB und UNGVÁRY präsentiert.^[88] Die Liganden reagieren mit CoBr_2 unter basischen Bedingungen und Wasserstoffentwicklung zur dreifach koordinierten Co^{III} -Spezies. Wie bei SCHWARZENBACH reagiert NiBr_2 mit zwei Äquivalenten des Liganden zum quadratisch-planaren Nickelkomplex.

Schema 8. Auswahl aus ISSLEIBS Untersuchungen an 1-P-2-S-Ethanliganden.



Bereits sehr früh wurde die medizinische Aktivität von Komplexen mit P,S-Donoren untersucht. So kann $[\{\text{Et}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}\}_2\text{Au}_2]$ in Ratten Arthritis hemmen.^[89]

Die $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$ -Einheit kam auch lange Zeit nach ihrer Entdeckung immer wieder an verschiedenen Metallzentren zum Einsatz. CHATT und Mitarbeiter stellten 1979 den Komplex $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{L}_2)(\text{O})]$ ($\text{L}: n = 2$) vor, welcher ein Koordinationspolyeder zwischen trigonal-bipyramidalen und quadratisch pyramidalen Anordnung aufweist.^[90] Eine vergleichbare Verbindung mit Mo^{IV} und einem PSS-Donor stammt von DILWORTH.^[91] Später gelang es STEPHAN, das Thiolat des Liganden mit ($n = 3$) als Brücke zwischen einem Titanocen und einem Kupferzentrum einzusetzen, wobei der Ligand über die P-Funktion das Kupfer absättigt.^[92] Auch auf Rhodium konnten diese Ergebnisse übertragen werden.^[93]

Erste cyclische Vertreter der P,S-Liganden wurden ebenfalls durch ISSLEIB aus dem Thiiran des Cyclohexans hergestellt.^[94] Die Vervollständigung der Reihe der Phosphane von

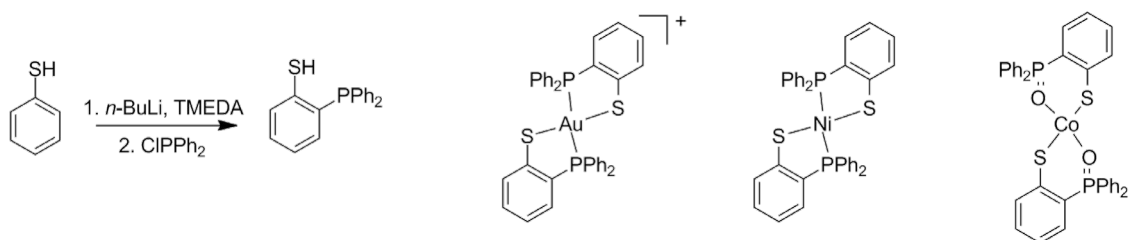
1 Einleitung

R_2P -, RHP - zu H_2P -Substituenten wurde durch den selben Arbeitskreis vollzogen und wieder Komplexe von Gruppe-10-Elementen erhalten.^[95]

Ein weiterer Zugang zur Ligandenklasse ergab sich 1984 durch Umsetzung von Thioketonen mit Trimethylsilylphosphan und anschließender Hydrolyse.^[96] Die Substratbreite für die auf diesem Wege erhaltbaren Verbindungen scheint aber eingeschränkt und es ist weiterhin bei thermischer Belastung wieder eine Umlagerung zum P-Sulfid zu verzeichnen.

Die für die in dieser Schrift vorgestellten Verbindungen prototypische Klasse der P,S-Liganden ist jene, bei der Phosphan und Thiolat an die 1- und 2-Position eines Aromaten gebunden sind. Die Entdeckung der Ortho-Lithiierung von Thiophenol schaffte den Zugang zu diesem Ligandensystem, indem das Anion schlicht mit Chlorphosphan abgefangen wird (Schema 9).^[97]

Schema 9. Darstellung des 1-Mercapto-2-Diphenylphosphinobenzens, seine Komplexe mit Au^{III} und Ni^{II} , sowie das an Luft entstehende Produkt mit Co^{II} .



Der Ligand wurde zeitnah mit Ruthenium zur Reaktion gebracht, wobei es an Luft zu komplexen Redoxreaktionen am koordinativ gebundenen Schwefel kam.^[98] Moderne Untersuchungen an Cobaltkomplexen zeigen, dass im Komplex das Phosphan mit O_2 zum P-Oxid reagiert, welches über das O-Atom an Co koordiniert bleibt.^[99] Beide Donorfunktionen sind also je nach gebundenem Metallzentrum oxidierbar. Mit Gruppe-10-Elementen^[100] und Gold^{III}^[101] reagiert der Ligand aber erwartungsgemäß (Schema 9).

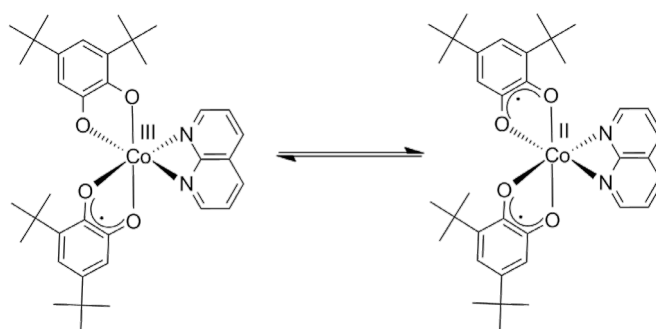
Enantiomerenreine Vertreter der P,S-Liganden weisen nur Thioether- und keine Thiolatfunktionen auf, können ihre chirale Information aber in Katalysen mit Palladium^[102] und Rhodium^[103] auf Substrate übertragen.

1.4 Redoxisomerie - Valenztautomerie - Elektromer

Die drei titelgebenden Begriffe dieses Abschnitts beschreiben grundsätzlich das Auftreten von Redoxprozessen zwischen verschiedenen Stellen ein und desselben Moleküls, zumeist einem Metallion und seinen Liganden.^[104] Sie werden in der Literatur in unterschiedlicher Frequenz für sich inhaltlich ähnelnde Konzepte benutzt, sodass eine klare Abgrenzung schwierig auszumachen ist.^[105] Im Folgenden soll der Begriff *Elektromer* benutzt werden, da dieser weitestgehend allumfassend erscheint.^[106] Potentielle Anwendungen als molekulare Schalter^[107] und in der Spintronik^[108] machen den Effekt auch außerhalb der reinen Grundlagenforschung interessant.

Obwohl bereits zu Beginn des letzten Jahrhunderts der Begriff der Elektromer für verschiedene Verteilungen von Valenzelektronen im gleichen Molekül benutzt wurde,^[109] konnten dadurch im Gleichgewicht nebeneinander vorliegende Verbindungen erstmalig 1980 durch PIERPONT und BUCHANAN an Cobalt-Catechol-/Semichinolat-Komplexen vorgestellt werden.^[110] Dieser Ligandentyp und seine Derivate (mit N-Donoren,^[111] gemischten N,O-Donoren^[112]) sind bis heute Gegenstand von Untersuchungen, wobei Komplexe des Cobalts noch immer viel Beachtung finden.^[113]

Schema 10. PIERPONTs System mit intramolekularem Redoxprozess zwischen Co^{III} /Catechol und Co^{II} /Semichinolat.



Die Bandbreite der Metalle, die eine Metall-Ligand-Elektromer aufweisen können, wurde inzwischen deutlich erweitert. Unter anderen sind Komplexe mit Vanadium,^[111] Ruthenium,^[114] Rhodium^[115] und Elementen der 10. Nebengruppe^[116] untersucht worden, daneben wurde der Effekt auch an Lanthanoiden beobachtet.^[117] Selbst

1 Einleitung

Modellverbindungen für aktive Zentren in Peroxidasen mit zentralen Fe-Porphyrin-Einheiten zeigen Metall-Ligand-Elektromerie.^[118]

Besonders interessant und den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen am ähnlichsten sind mehrkernige Systeme. Dabei ist es angemessen, eine Unterscheidung zwischen Komplexen zu treffen, in denen zwei Atome des gleichen Elements verbunden sind und jenen, in denen unterschiedliche Metalle miteinander verknüpft sind. Erstere Gruppe enthält neben etwas aus der Reihe fallenden Beispielen an MOFs^[119] beispielsweise Dicobaltkomplexe, in denen statt eines (Semi-)Chinolats ein Tetroxalen als zur Verbrückung befähigter Ligand zum Einsatz kommt.^[120] Auch Dirutheniumkomplexe mit Metall-Ligand-Elektromerie sind bekannt.^[121] Umfangreich untersucht sind ein- und mehrkernige Komplexe des Kupfers.^[122] Aktuelle Beispiele von HIMMEL beziehen sich auf guanidinsubstituierte aromatische Brückenliganden, deren Kupferkomplexe Elektromerie zeigen. Sowohl durch Lösungsmiteleinflüsse^[123] als auch gezielte Substitutionen am Ligandensystem (Rückgrat^[124] und Coliganden^[125]) konnte das Gleichgewicht zwischen den Elektromeren gezielt in eine Richtung verschoben werden.

Schema 11. HIMMELS Kupferkomplexe: links Cu^{II}, stabilisiert im Festkörper und unpolaren Lösungsmitteln, rechts Cu^I, stabilisiert in polaren Lösungsmitteln.

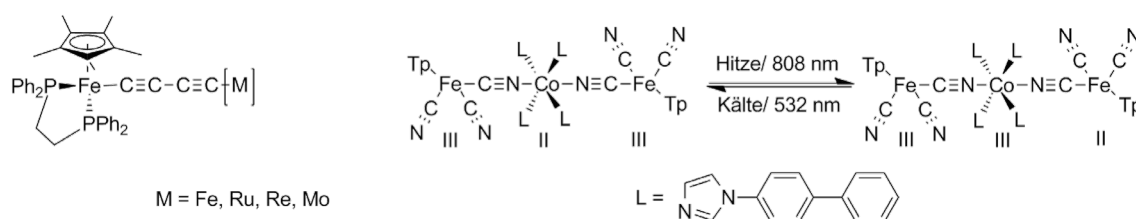


Im Zusammenhang mit der Gruppe von Mehrkernern, welche Zentren verschiedener Elemente aufweisen, bietet sich eine Abgrenzung von der Klassifizierung durch ROBIN und DAY an.^[45] In Systemen der Klasse III, in welcher eine Ladung vollständig über die Zentren eines Komplexes verteilt ist, kann eine Metall-Metall-Elektromerie intrinsisch nicht beobachtet werden. Systeme mit klarer Klasse I - Kategorisierung sind in der metallorganischen Chemie selten anzutreffen, da eine gewisse Kommunikation über Brückenliganden nur schwer zu unterdrücken ist. Ebenso wie in Klasse II - Systemen mit zum Teil vorliegender intermetallischer Kooperativität sind dies aber genau jene Komplexe, bei denen prinzipiell Metall-Metall-Elektromerie beobachtet werden kann. Der

1.4 Redoxisomerie - Valenztautomerie - Elektromerie

Anteil der Ladung, welcher durch ein spezifisches Zentrum getragen wird, wird dann während des intramolekularen Redoxprozesses höher beziehungsweise niedriger. Dies äußert sich je nach Zeitskala der Umwandlung ineinander in spektroskopischer Unterscheidbarkeit.

Schema 12. LAPINTES System (links) und LIUS schaltbarer Dreikerner (rechts).



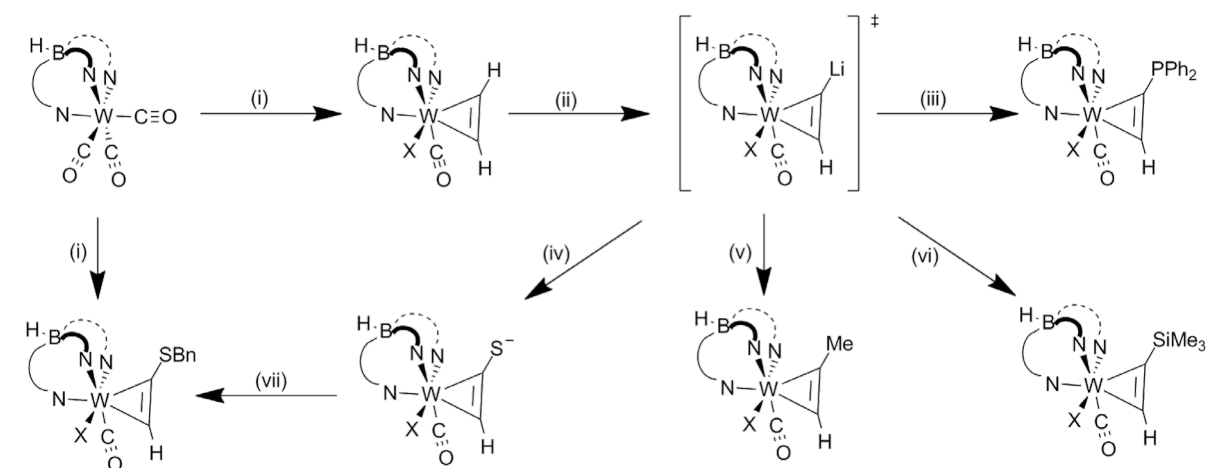
An Komplexen mit Diinen verbrückter Metallzentren wurden durch LAPINTE und Mitarbeiter umfassende Untersuchungen durchgeführt (Schema 12). Während Komplexe mit zwei Eisenzentren und mit einem Eisen- und einem Rheniumzentrum weitestgehend der Klasse III zuzuordnen sind,^[126] ändert sich dies bei Verwendung anderer Metalle drastisch. Gemischte Fe/Ru-Komplexe ähneln in ihrem Verhalten symmetrischen Ru/Ru-Komplexen und bilden nach Oxidation einen kumulierten Charakter des Brückenliganden aus.^[127] Tauscht man hingegen ein Eisenzentrum gegen Molybdän aus, entsteht ein System der Klasse II, dessen verschiedene elektromere Redoxzustände auf der IR-Zeitskala beobachtet werden können.^[128]

Abschließend seien Systeme erwähnt, deren Oxidationszustände zwischen mehreren Metallzentren schaltbar sind. Liu und Mitarbeiter stellten den in Schema 12 rechts dargestellten Dreikerner vor, dessen Redoxzustände durch Temperatur oder Bestrahlung reversibel verschoben werden können.^[129]

2 Elektrophile Substitution an terminalen Alkinkomplexen

Bereits vor geraumer Zeit publizierte TEMPLETON die elektrophile Einführung von Methylsubstituenten an terminalen, η^2 -koordinierten Alkinen durch Deprotonierung und darauf folgende Umsetzung mit Iodmethan.^[130] Die Nutzung weiterer Elektrophile wurde dann allerdings nicht weiter verfolgt. Erst kürzlich wurde in unserer Gruppe ein ähnlicher Reaktionsschritt genutzt, um die sonst nicht generierbaren side-on-dppa-Komplexe des Wolframs herzustellen.^[58] Um die Substratbreite für die elektrophile Substitution weiter zu untersuchen, sollte zunächst ein zweiter Weg zur Einführung von Schwefeldonoren entwickelt werden. Diese wurden zuvor grundsätzlich am freien Alkin eingeführt, welches erst daraufhin mit dem Metall zur Reaktion gebracht wurde.^{[46][131]} Zusätzlich sollte als weiteres Elektrophil zu Testzwecken Trimethylchlorsilan zum Einsatz kommen, da das freie, klassische Alkin Bis(trimethylsilyl)acetylen nicht direkt an den üblicherweise eingesetzten Wolfram-Vorläuferkomplex^[41] koordiniert werden kann.

Schema 13. Verschiedene elektrophile Substitutionsreaktionen am deprotonierten Acetylenkomplex.



- (i) 1. Alkin, Fc-PF₆, DCM, rt 2. nBu₄-X, THF, rt
 (ii) *n*-BuLi, THF, -80 °C
 (iii) ClPPh₂, THF, -80 °C auf rt
 (iv) S₈, THF, -80 °C auf 0 °C

- (v) MeI, THF, -80 °C auf rt
 (vi) ClSiMe₃, THF, -80 °C auf rt
 (vii) BnBr, THF, 0 °C auf rt

Tatsächlich zeigte sich, dass elementarer Schwefel auch am koordinierten Alkin mit dem lithiierten Acetylenkomplex reagiert (Schema 13, (iv)). Dabei bilden sich offensichtlich beide Rotationsisomere des Thiolats aus, was sich durch merklich verschiedene Wellenzahlen im IR (Abbildung 1) bemerkbar macht, welche beide auf einen anionischen Komplex hindeuten. Ähnlich wie bei der Synthese des freien Alkins wurde das Thiolat mit Benzylbromid abgefangen und der neutrale Komplex erhalten. Das Produkt liegt in einem Verhältnis der Alkin-Rotamere von 1:1 vor. Dies deutet auf eine schnelle Isomerisierung in Lösung hin, da im IR der Thiolatspezies merklich ein Isomer bevorzugt zu sein scheint. Der Zielkomplex konnte dann in 81%iger Ausbeute isoliert werden, was angesichts der 50-60%igen Ausbeute bei Herstellung des Vorläuferkomplexes mit Acetylenligand insgesamt keine Verbesserung im Vergleich zur direkten Koordination von HC_2SBn darstellt (Schema 13, Pfad (i)). Die prinzipielle Validität des Reaktionsschrittes ist allerdings erwiesen und könnte sich beispielsweise bei der Verwendung nur unter großem Aufwand zu generierender Substituenten in der zweiten α -Position des Alkins als vorteilhaft erweisen. Die potentielle Nutzung des in situ gebildeten Thiolats für die Generierung mehrkerniger Komplexe macht die Herstellung der Spezies ebenfalls interessant.

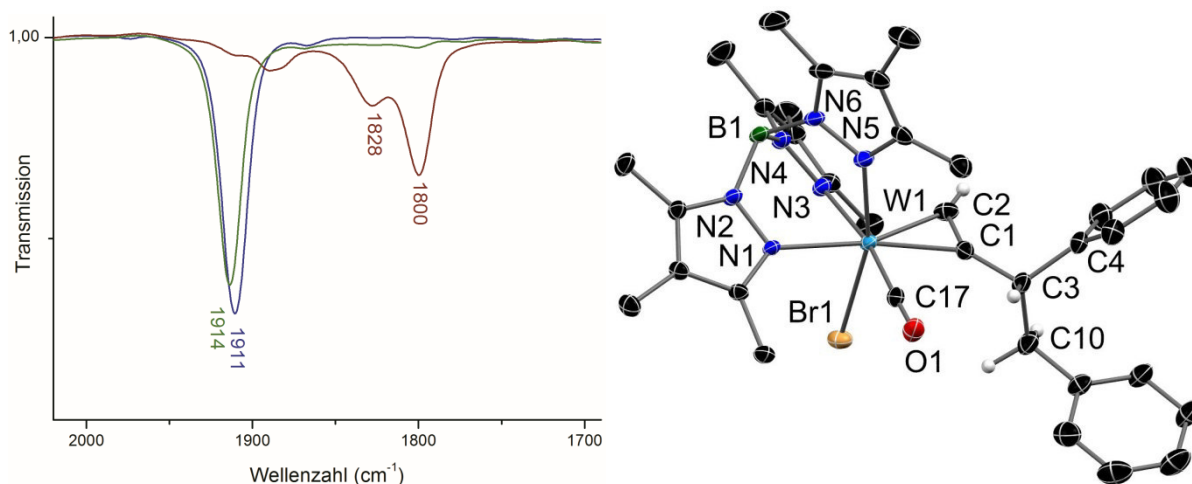


Abbildung 1. IR-Spektren bei der elektrophilen Einführung des S-Donors (links) mit Acetylenkomplex (blau), nach Deprotonierung und Schwefelzugabe (rot) und nach Benzylbromid (grün). Molekülstruktur des möglichen Nebenproduktes **1** im Kristall (rechts). Die Mehrzahl der H-Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Beim Abfangen des Thiolat-Anions mit Benzylbromid ist unbedingt darauf zu achten, dass das Acetylid vollständig mit Schwefel reagiert hat. Setzt man das Carbanion direkt mit BnBr um, so zeigt sich eine interessante Reaktionsfolge. Zunächst scheint, wie

erwartet, das Alkin mit einem Benzylsubstituenten versehen zu werden. Dessen Methylengruppe ist aber offensichtlich merklich saurer als das koordinierte Acetylid und wird von jenem deprotoniert. Daraufhin kommt es zu einer erneuten C-C-Kupplung mit einem weiteren Äquivalent BnBr, was zur in Abbildung 1 rechts gezeigten Struktur führt, von der etwa 20 % bezogen auf den Acetylenkomplex isoliert werden konnten, von welchem ebenfalls signifikante Mengen regeneriert wurden. Ähnlich wie bei TEMPLETON ist also eine Einführung von C-Substituenten mittels nukleophiler Substitution am Alkylbromid möglich. Dabei erwiesen sich die CH₂-Protonen der Benzylgruppe als saurer als das Acetylen im Komplex.

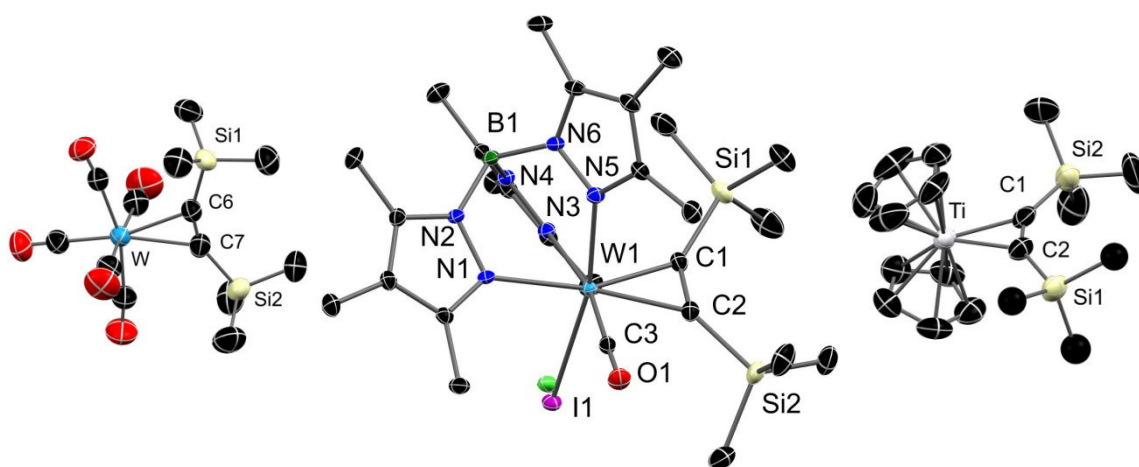


Abbildung 2. Molekülstrukturen von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{btmsa})]$ ^[30] (links), **2** (mittig) und $[(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ ^[133] (rechts) im Kristall. H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die Einführung von TMS-Gruppen am Alkin (Schema 13, (vi)) gestaltete sich ebenfalls erfolgreich. Dies ist insbesondere deshalb von Bedeutung, als dass in der Literatur keine Beispiele für Komplexe des Typs $[(\text{Tp})\text{W}^{\text{II}}(\text{CO})(\text{X})(\text{btmsa})]$ bekannt sind.^[132] Nach einer Eintopfreaktion konnte der btmsa-Komplex **2** in 37 % kristalliner Ausbeute erhalten werden. Eine Fehlordnung des eingesetzten Iodids- mit Chloridliganden am Wolfram stammt aus dem verwendeten TMS-Cl und zeugt von der leichten Verdrängbarkeit des Iodids. Auch in diesem Komplex zeigt sich die merkliche Anisotropie der Alkin- α -Positionen, da die Protonen einer der SiMe₃-Gruppen (*syn*-CO) im ¹H-NMR bei etwa 0,7 ppm und die der anderen (*anti*-CO) bei -0,2 ppm in Resonanz treten.

Angeichts der Kristallstruktur von **2** bietet sich ein Vergleich mit dem bekannten, zur Bildung von Metallazyklen genutzten und gut untersuchten ROSENTHAL-Reagenz^[133] an.

2 Elektrophile Substitution an terminalen Alkinkomplexen

Des Weiteren ist auch der Komplex $[W^0(CO)_5(btmsa)]$ bekannt,^[30] was eine weitere Einordnung von **2** ermöglicht.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel (°) in btmsa-Komplexen.

	$[W(CO)_5(btmsa)]$	2	$[(Cp)_2Ti(btmsa)]$
C-C _{Alkin}	123,8(6)	130,8(3)	128,3(6)
C-Si1	186,6(4)	187,4(2)	184,3(5)
C-Si2	186,1(4)	187,8(2)	182,6(6)
M-C _{Si1}	243,5(4)	206,3(2)	213,6(5)
M-C _{Si2}	243,2(4)	209,7(2)	213,9(4)
M-CO	Ø 203,3	194,8(2)	-
CCSi1	154,7(4)	141,4(2)	147,8(4)
CCSi2	152,9(4)	142,1(2)	145,7(4)

Während im Komplex mit W^0 die Bindungslänge des Alkins im Vergleich zum freien btmsa ($C1-C2 = 120,8(3)$ pm)^[134] nur um 3 pm aufgeweitet ist, ist der Effekt an den höher oxidierten Metallen Ti^{II} (8 pm) und W^{II} (10 pm) merklich stärker. Dies geht mit einem deutlich geringeren M-C-Abstand in diesen Spezies (über 30 pm) im Vergleich zum W^0 -Komplex einher, wobei das W^{II} noch einmal etwas stärker wechselwirkt als Ti^{II} . Der durch elektrophile Substitution erzeugte Komplex **2** weist folglich auch die deutlichste Abwinklung der Silylsubstituenten vom Alkin auf, während dies im Titan- und insbesondere W^0 -Komplex merklich weniger ausgeprägt ist. Die kürzere Bindung des höher oxidierten Wolframatoms zum Carbonyl lässt sich darauf zurückführen, dass in **2** nur einer dieser Liganden vorhanden ist, was eine stärkere π -Rückbindung ermöglicht. Das unterschiedliche Verhalten in Bezug auf die Dreifachbindung lässt sich damit erklären, dass das Alkin in der W^0 -Spezies als Zwei-Elektronen-Donor und an den oxidierten Metallen als Vier-Elektronen-Donor wirkt.

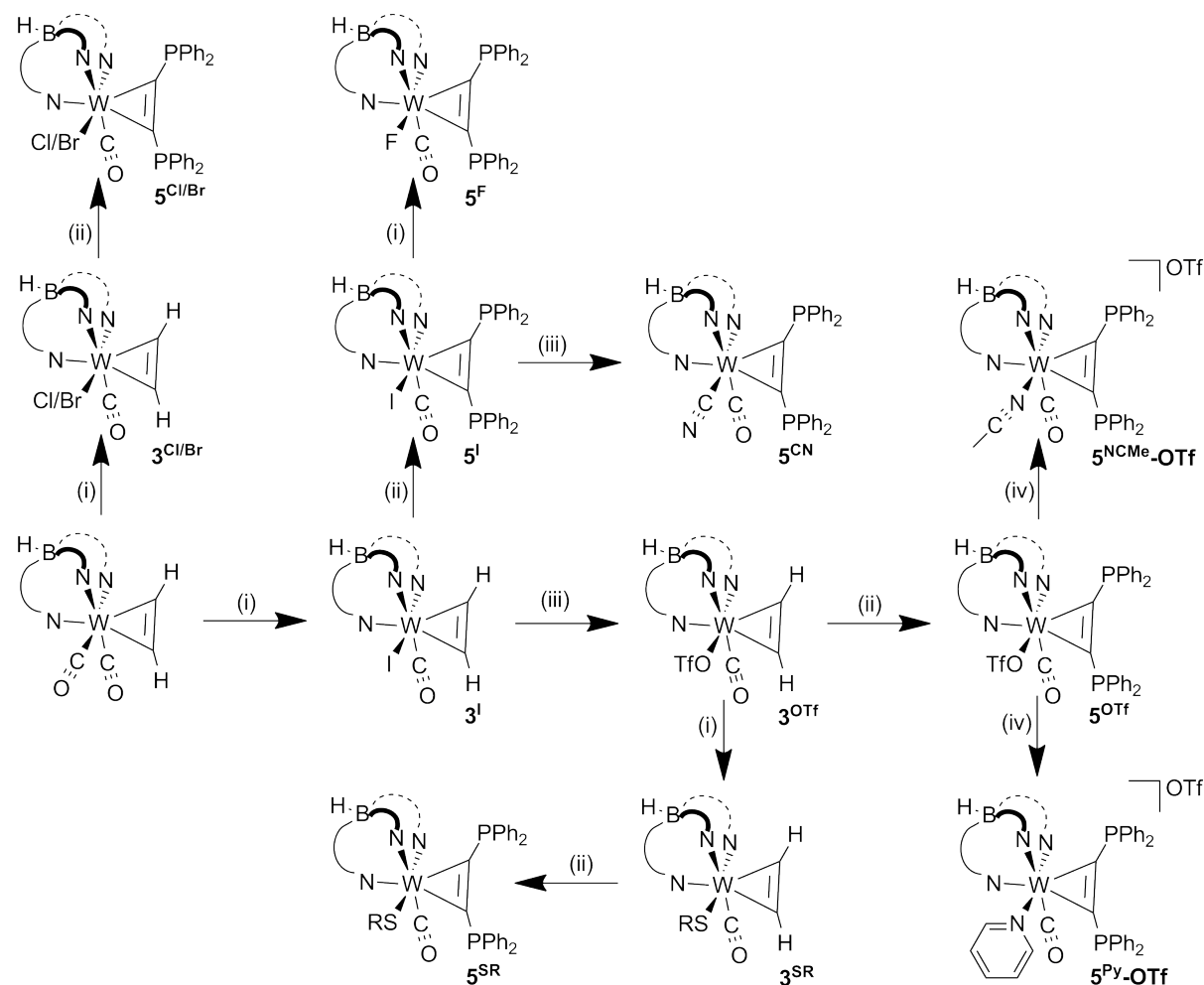
Zusammenfassend konnte die Substratbreite zum Abfangen des lithiierten Acetyls vergrößert werden, wobei im Falle einer Einführung von Schwefel der herkömmlich Weg der Koordinierung bereits substituierter Alkine wie HC_2SBn von der Ausbeute her zu bevorzugen ist. Zur Darstellung des btmsa-Komplexes **2** führte der Syntheseweg allerdings im Gegensatz zum herkömmlichen zum Erfolg und es konnte erstmalig $[(Tp)W(CO)(X)(btmsa)]$ charakterisiert werden. Die strategisch relevante Einführung von P-Donoren wird in den nächsten Abschnitten diskutiert.

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

3.1 Überblick, Motivation und Synthesestrategie

Die Komplexe des Typs $[(Tp^*)W(CO)(X)(Ph_2PCCPPh_2)]$ sollten durch Variation des X-Liganden in ihren Eigenschaften eingestellt werden. Ein kurzer Überblick über die hierfür durchgeführten Syntheseschritte ist in Schema 14 dargestellt. Der Reaktionsablauf enthält dabei immer die Einführung des jeweiligen X-Liganden und die elektrophile Substitution der C_2H_2 -Protonen gegen die PPh_2 -Gruppen. Die Reihenfolge der Schritte wurde dabei jeweils so gewählt, dass die höchste Gesamtausbeute erreicht wurde.

Schema 14. Synthesestrategie zum Austausch des X-Liganden, welcher in den Beschriftungen hochgestellt über der Nummer der Verbindung Erwähnung findet.



- (i) lösliches Salz von X^-
(ii) elektrophile P-Einführung

- (iii) Silbersalz von X^-
(iv) N-Donor, Hitze

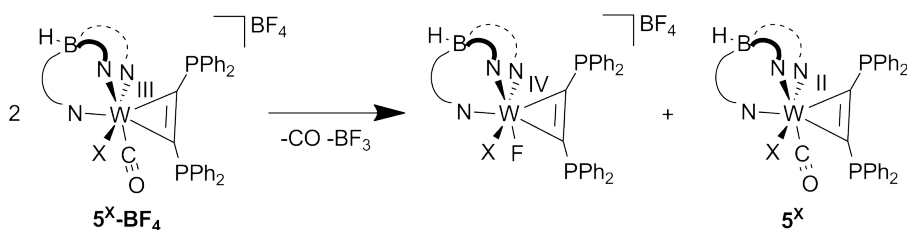
3.1 Überblick, Motivation und Synthesestrategie

Die Komplexe mit den klassischen Halogeniden Cl^- , Br^- und I^- verlangen nach den wenigsten Reaktionsschritten und werden in Abschnitt 3.2 diskutiert. Insbesondere $\text{X} = \text{I}$ eignet sich als Startpunkt für weitere Substitutionsreaktionen. Führen diese zu $\text{W}^{\text{II}}/\text{W}^{\text{III}}$ -Oxidationspotentialen deutlich oberhalb jener der Halogenidkomplexe (bei $\text{X} = \text{Pseudohalogenid}$, Neutralliganden), so werden die resultierenden Verbindungen in Abschnitt 3.3 vorgestellt. Wird das Halbstufenpotential hingegen im Vergleich zu den Halogenidkomplexen erniedrigt ($\text{X} = \text{F}$, Chalkogenidendonoren), so werden die resultierenden Verbindungen in Abschnitt 3.4 diskutiert. Die aus der Art des X-Liganden resultierenden Trends werden in Abschnitt 3.5 diskutiert und Katalyseversuche mit den Komplexliganden in Abschnitt 3.6.

Die Nummerierung der Verbindungen in den folgenden Abschnitten folgt folgendem Schema: Acetylenkomplexe $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{X})(\text{HCCH})]$ werden als 3^{X} bezeichnet, wobei X eine Abkürzung für den jeweiligen Liganden darstellt. Gleiches gilt für die Monophosliganden $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{X})(\text{Ph}_2\text{PCCH})]$ 4^{X} und Diphosliganden $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{X})(\text{Ph}_2\text{PCCPPh}_2)]$ 5^{X} . An P-Atomen mit Chalkogenen (Ch) oxidierte Verbindungen erhalten dabei den Suffix -PCh. Alle nicht stringent in dieses Schema passenden Verbindungen werden fortlaufend nummeriert.

Eine weitere Motivation für die Variation von X ist die Unterbindung der in Schema 15 gezeigten Zersetzung der zu W^{III} oxidierten Verbindungen. Der Angriff des Anions an das Komplexzentrum führt dabei letztlich durch Disproportionierung zur Ausbildung von W^{IV} und regenerierter W^{II} -Neutralverbindung.

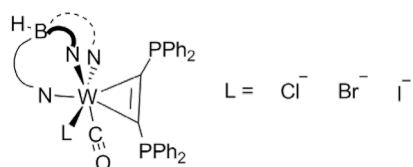
Schema 15. Zersetzung der W^{III} -Kationen von 5^{X} .



Die Variation des Liganden in X-Position zielt also darauf ab

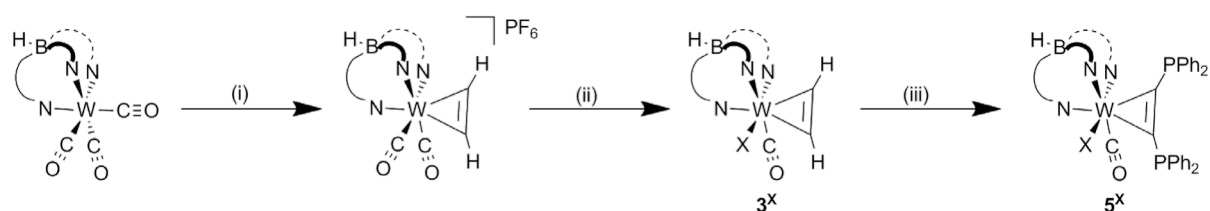
- eine gezielte Einstellung der Komplexeigenschaften zu ermöglichen.
- durch ein geeignetes Ligandensystem redoxstabile Komplexe zu erhalten.

3.2 Chlorid-, Bromid- und Iodid-dppa-Komplexe



Während der Fluoridligand sich von den anderen Halogeniden deutlich unterscheidet, zeigen Chlorid, Bromid und Iodidkomplexe des Wolframs grundsätzlich sehr ähnliche Eigenschaften. Der von den Elektronegativitäten der Halogenide zu erwartende Trend einer Zunahme der σ -Donorkapazität mit steigender Periode wird dabei von der höheren π -Donorfähigkeit der kleineren Halogenide (bessere π_p - π_d -Wechselwirkung) mehr als ausgeglichen.^[43] In der Folge ist in Summe eine „inverse Halogenreihenfolge“ der Donorfähigkeit von $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ zu verzeichnen.^[135] Die besondere Abweichung des kleinen Fluorids lässt sich des Weiteren mit dem deutlich erhöhten ionischen Charakter der M-F-Bindung erklären, welche die Lage des HOMO's und damit das Redoxpotential massiv beeinflusst.^[136] In der Konsequenz werden Fluoridkomplexe mit den elektronenreichen Liganden weiter unten diskutiert.

Schema 16. Syntheseweg zu Cl, Br und I-substituierten Diphosliganden.



(i) C_2H_2 , Fc- PF_6 , DCM, rt

(ii) $n\text{Bu}_4\text{-X}$, THF, rt

(iii) 1. $n\text{-BuLi}$, THF, -80°C 2. ClPPh_2 , THF, -80°C auf rt; mit (Iodid) oder ohne (Chlorid, Bromid) Aufarbeitung des Monophosliganden 4^X

Synthetisch lassen sich die Acetylenkomplexe 3^{Cl} , 3^{Br} und 3^{I} durch Koordination von getrocknetem, technischen Acetylgas an den üblichen Vorläuferkomplex realisieren (Schema 16, (I)). Diese Reaktion kann im Maßstab über 20 g durchgeführt werden, was dann zu knapp 14 g der X-substituierten Acetylenkomplexe führt. Der iodidsubstituierte Komplex 3^{I} wurde bereits durch Helmdach verwendet.^[137]

3.2 Chlorid-, Bromid- und Iodid-dppa-Komplexe

Tabelle 2. Ausgewählte Eigenschaften der Halogenidkomplexe **3^{Cl}**, **3^{Br}** und **3^I**.

Verbindung	3^{Cl}	3^{Br}	3^I
Reaktionszeit (Schema 16, ii)	wenige Minuten	einige Minuten	Stunden
ν_{CO} [cm ⁻¹]	1907	1911	1914
$\delta^1\text{H}$ (syn/ anti) [ppm]	13,41/ 12,12	13,50/ 12,23	13,56/ 12,36
$\delta^{13}\text{C}$ (syn/ anti) [ppm]	202,9/ 195,2	205,3/ 196,5	208,3/ 198,1

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich wird, zeigen sich die erwarteten, kleinen Unterschiede in Abhängigkeit von X. Die Verdrängung des Carbonyls gelingt mit den härteren Anionen viel schneller als den weicheren. Die CO-Valenzschwingung deutet auf den leicht elektronreicheren Charakter der Komplexe kleinerer Halogenide im Vergleich zu jenen größerer hin. Insgesamt sind die Unterschiede aber als gering zu bewerten. Der elektronreichste Vertreter der Acetylenkomplexe (mit Alkoholatligand **3^{OC⁴SP^h}**, Abschnitt 3.4) weist eine CO-Schwingung von 1858 cm⁻¹ auf, was die Differenzen zwischen den Halogeniden relativiert. Auch die Alkin-Signale von **3^{OC⁴SP^h}** liegen mit 12,03 und 10,71 ppm im ¹H- sowie 180,0 und 173,2 ppm im ¹³C-NMR deutlich unterhalb jener der hier diskutierten Verbindungen. Auf der anderen Seite zeigt der elektronenarme Acetylenkomplex **3^{CN}** (Abschnitt 3.3) eine Anregung der CO-Schwingung bei 1926 cm⁻¹ und Verschiebungen von 13,66 und 12,71 ppm im ¹H- sowie 213,8 und 204,1 ppm im ¹³C-NMR. Die klassischen Halogenide liegen also im gesamten Spektrum der Liganden in der Mitte, sind aber näher an den elektronenarmen Komplexen einzuordnen.

Die Einführung der Phosphansubstituenten am Alkin erfolgt wie üblich über elektrophile Substitution am Acetylid. Dabei bietet es sich im Falle des Chlorides und Bromides an, beide Austauschschritte in einer Eintopfreaktion durchzuführen. Bei vorsichtigem Vorgehen konnten so 2 g von **3^{Br}** direkt in 2,69 g (86 %) des Diphosliganden **5^{Br}** überführt werden. In der gesamten Reaktionsfolge von W(CO)₆ bis zu **5^{Br}** ist dabei nur eine säulenchromatographische Aufarbeitung auf der letzten Stufe erforderlich. Die IR-Verschiebungen der Alkin Komplexe und der deprotonierten Acetylid-Zwischenstufen sind exemplarisch in Abbildung 3 gezeigt. Mit Wellenzahlen von 1668 und 1674 cm⁻¹ zeigen letztere besonders elektronenreiche Metallzentren an, wobei die genaue Struktur der deprotonierten Verbindung aufgrund ihrer Kurzlebigkeit mit keiner weiteren Methode untersucht werden konnte.

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

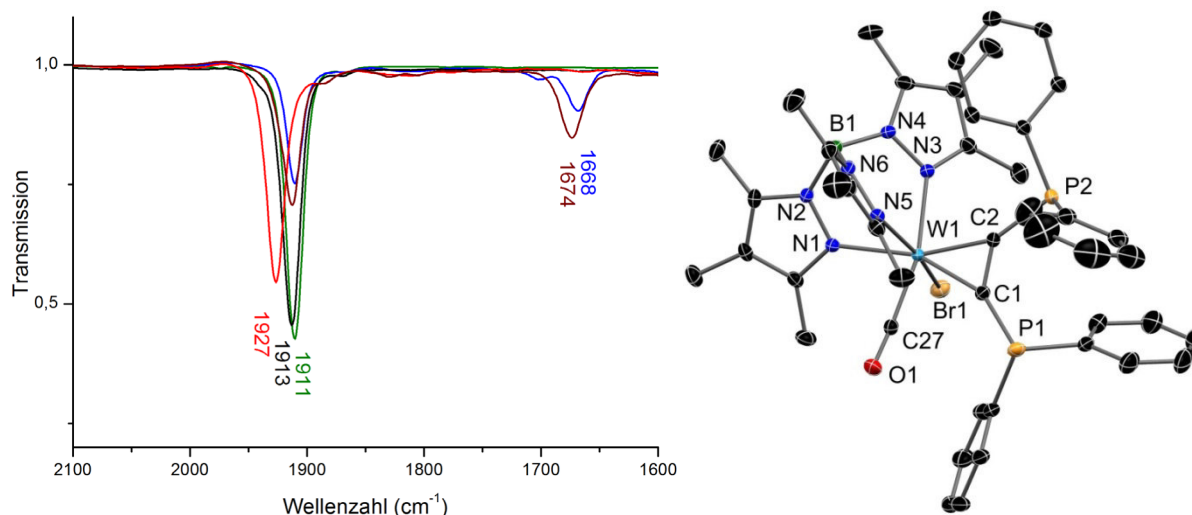
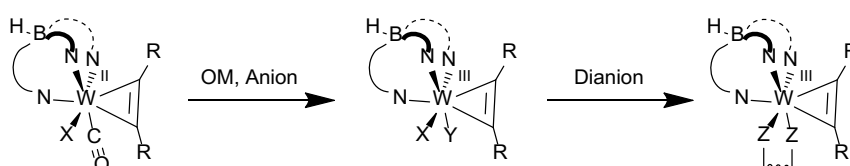


Abbildung 3. IR-Spektren (links) von **3^{Br}** (grün), nach Deprotonierung (blau), nach Zugabe von ClPPH₂ (**4^{Br}**, schwarz), nach erneuter Deprotonierung (magenta) und nach erneuter Zugabe von ClPPH₂ (**5^{Br}**, rot). Die Molekülstruktur von **5^{Br}** (rechts) im Kristall. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die Chlorid- und Bromid- dppa-Komplexe sind somit leicht im Multigramm-Maßstab verfügbar. Der Iodidkomplex erfordert höheren präparativen Aufwand. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Acetylenverbindung **3^I** (ca. 1 g/ 200 mL THF) ist die Ansatzgröße entsprechend beschränkt. Des Weiteren ist auch die Verwendung in einer Eintopfreaktion riskant. Sind **3^{Cl}** oder **3^{Br}** nach zwei Reaktionsfolgen (Schema 16, (iii)) laut IR noch nicht vollständig umgesetzt, so kann ohne großen Ausbeuteverlust einfach eine dritte mit entsprechenden Überschüssen angeschlossen werden. Im Falle des Iodids war dabei ein I-Cl-Austausch (Chloridquelle ClPPH₂ nach Reaktion mit *n*-BuLi) zu beobachten, was auf die leichte Verdrängbarkeit des Iodids hindeutet. Diese ist an anderer Stelle von Vorteil, für die verlässliche Synthese großer Mengen dppa-Komplex aber im Vergleich zum Cl-/Br-Liganden störend. Für die katalytischen Untersuchungen (Abschnitt 3.6) wurde folglich als Standardverbindung das Bromid **5^{Br}** eingesetzt.

Schema 17. Geplante Einführung eines zweiten anionischen Liganden an Br-substituierten Alkinkomplexen.



3.2 Chlorid-, Bromid- und Iodid-dppa-Komplexe

Eine Motivation für die Verwendung unterschiedlicher X-Liganden war die Einführung eines redoxstabilen Rückgrates. An halogenidsubstituierten Komplexen wurde dahingehend darauf abgezielt, das CO-Molekül gegen ein Anion zu tauschen und daraufhin möglicherweise einen zweizähnigen, dianionischen Liganden einzuführen (Schema 17).

Zunächst wurde versucht, direkt durch Umsetzung mit elementarem Brom das Wolfram in die Oxidationsstufe III zu überführend und das entstehende Bromid zum folgenden Austausch des Carbonyls zu bewegen. Durch HILL wurde diese Reaktion an vergleichbaren Carbinkomplexen beschrieben.^[138] Nach Umsetzung des Acetylenkomplexes **3^{Br}** mit Brom war nach Aufarbeitung eine paramagnetische Verbindung zu isolieren, was sich an stark verschobenen Signalen im ¹H NMR zeigt. Die violette Verbindung löst sich bereits in Pentan und zersetzt sich in Methanol. Aus dem Verhältnis der Integrale im NMR ergibt sich das Vorliegen einer Verbindung mit Spiegelsymmetrie, da sich für die Tp*-Methylgruppen zwei Signale im Verhältnis von 2:1 finden lassen. Die Signale eines koordinierten Acetylens sind aber nicht mehr zu detektieren, es handelt sich also nicht um die gewünschte Verbindung [(Tp*)WBr₂(C₂H₂)]. Der Versuch, stattdessen den Diphosliganden **5^{Br}** zu bromieren, lieferte nach Aufarbeitung nur P-Oxide. Es ist davon auszugehen, dass zunächst die Phosphane zum entsprechenden Ph₂PBr₂-Rest oxidiert werden (Abbildung 4, links). Dieser hydrolysiert dann bei der Aufarbeitung zum P-Oxid und HBr, was für das entsprechende PPh₃-Derivat bekannterweise bereits mit Spuren von Wasser geschieht.^[139]

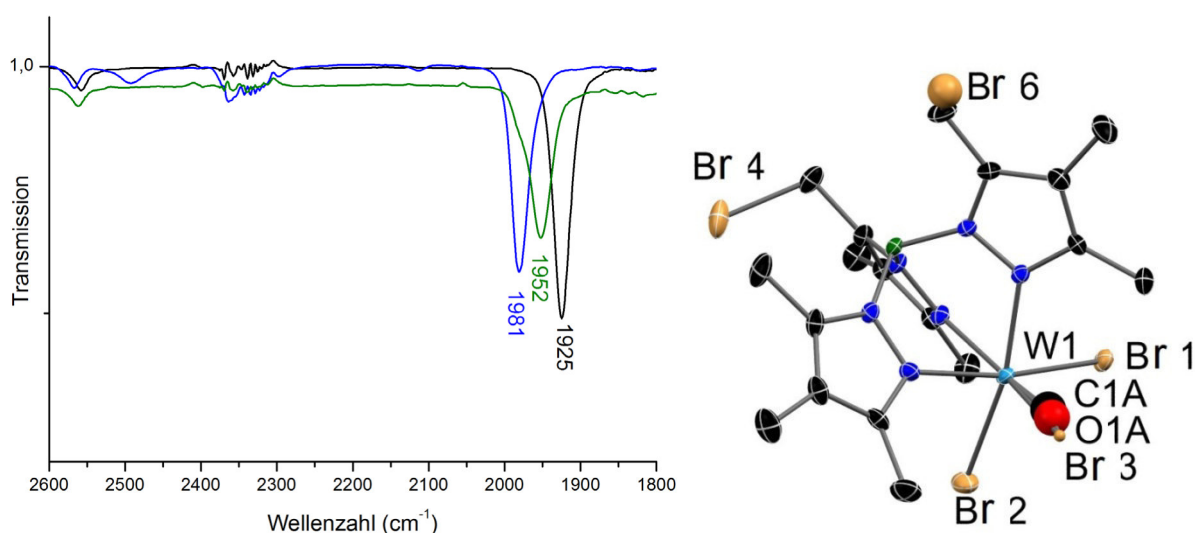
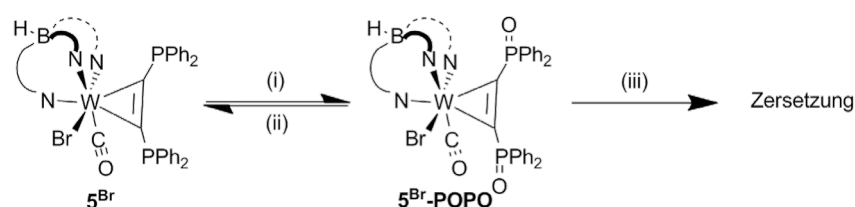


Abbildung 4. IR-Spektren (links) von **5^{Br}** (schwarz), nach Zugabe von Br₂ (blau) und Luft(-Feuchtigkeit) (grün, entspricht **5^{Br}-POPO**). Ausschnitt aus einer nicht finalisierten Molekülstruktur einiger Kristalle nach Bromierungsversuchen an **5^{Br}-POPO** (rechts).

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

Das identische Ergebnis war auch bei Verwendung von N-Bromsuccinimid an Stelle elementaren Broms zu verzeichnen. Zuletzt wurde das Oxidationsmittel FeBr_3 als Alternative verwendet. Auch bei der üblichen chemischen Oxidation mit Ferroceniumderivaten wird das $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpaar zum Einsatz gebracht, weshalb es realistisch erschien, so eine W-basierte Oxidation zu erhalten. Auch hier wurde aber nur der P-oxidierte Komplex erhalten, wohl da der Elektronenübertrag durch das koordinativ ungesättigte Fe^{III} nach einer Bindung ans Phosphan auch dort stattfindet und wieder P^{V} entsteht.

Schema 18. Reversible Darstellung der P-Oxide und versuchte Bromierung.



- (i) 10 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, Tol, rt
- (ii) 8 PhSiH_3 , 0,15 HOTf, Tol, Δ
- (iii) Br_2 , DCM, rt

Um die P-basierte Reaktion zu unterbinden, wurde versuchsweise gezielt das P-Oxid von 5^{Br} , die Verbindung $5^{\text{Br-POPO}}$ generiert, welches bei den anderen Versuchen als Nebenprodukt anfiel. Dafür wurde eine Lösung von 5^{Br} in Toluol mit einem zehnfachen Überschuss H_2O_2 in H_2O umgesetzt, daraufhin einer wässrigen Aufarbeitung unterzogen und kristallisiert. Auf diese Weise kann ohne größeren Aufwand die Zielverbindung zu 90 % erhalten werden. Hier scheint die in der Folge versuchte Bromierung dann auch tatsächlich zum Teil am Metall stattzufinden. Eine selektive, einfache Bromierung erfolgt jedoch nicht, stattdessen verlässt das Alkin den Komplex und ist als freies dppa- $\text{POPO}^{[140]}$ im NMR zu finden. Auch konnten einige Kristalle einer an den Methylgruppen des Tp^* -Liganden bromierten Spezies gefunden werden (Abbildung 4, rechts). Ebenso wie am Acetylenkomplex 3^{Br} bleibt also zu verzeichnen, dass elementares Brom für den gezielten Austausch des Carbonyls ungeeignet ist.

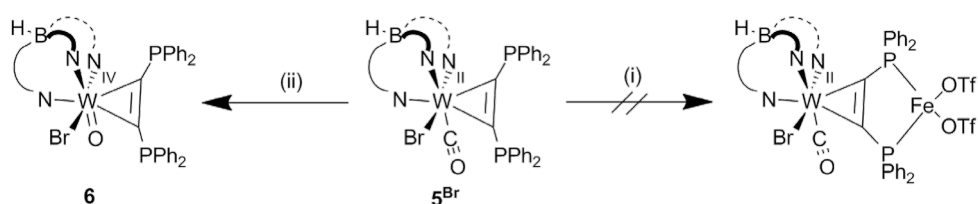
Die Erzeugung des P-Oxides war allerdings an anderer Stelle von Interesse. In Analogie zu einer am Leibniz-Institut für Katalyse entwickelten Vorschrift^[141] (Schema 18, (ii)) zur Freisetzung von Phosphanen aus ihren Oxiden konnte durch Umsetzung mit überschüssigem Phenylsilan und katalytischer HOTf auch $5^{\text{Br-POPO}}$ zum Teil wieder in

3.2 Chlorid-, Bromid- und Iodid-dppa-Komplexe

die Mutterverbindung überführt werden. Die beobachtete, parallel ablaufende Zersetzung könnte durch Einstellen der Reaktionsbedingungen sicherlich minimiert werden. Für die hier gezeigten halogenidsubstituierten dppa-Komplexe ist der Aufwand einer Optimierung nicht zu rechtfertigen, an anderen Verbindungen könnte die P-O-Reduktion jedoch von Nutzen sein.

Letztendlich ergab sich die gewünschte Verdrängung des Carbonylliganden durch eine zufällige Reaktion, bei der eigentlich ein anderes Ziel verfolgt wurde. Bis dato konnten an den dppa-Komplexen vorrangig Metallzentren der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe^[142] als zweites Zentrum angebracht werden. Um einen Fe^{II}-Komplex zu erhalten, wurde der Bromidkomplex **5^{Br}** versuchsweise mit [Fe(OTf)₂(MeCN)₂], einem härteren, aber mit leicht verdrängbaren Liganden versehenen, Ausgangskomplex umgesetzt. Im Gegensatz zu den in der Vergangenheit zur Reaktion gebrachten Eisencarbonylen zeigte der Komplex keinen Austausch der verdrängbaren Liganden gegen die Phosphane. Um möglicherweise doch einen zweikernigen Komplex zu erhalten, wurde gezielt die Argonatmosphäre gegen Luft getauscht. Das sich daraufhin langsam bildende **5^{Br}-POPO** hätte dann als härterer Donor eine höhere Wahrscheinlichkeit, zum Zweikerner zu führen. Da der eingesetzte Eisenkomplex nur gegen Wasser, nicht aber gegen Sauerstoff instabil ist,^[143] war auch mit keinen Nebenreaktionen am Eisen zu rechnen.

Schema 19. Geplante Generierung eines Fe^{II}-Komplexes aus **5^{Br}** und beobachtete Reaktion zum Oxo-Komplex **9**.



(i) [Fe(OTf)₂(MeCN)₂], DCM, rt, Argon

(ii) [Fe(OTf)₂(MeCN)₂], DCM, rt, Luft

Unerwarteterweise war nach dem Einleiten von Luft eine Abnahme der Intensität der CO-Bande im IR zu verzeichnen, über einen Zeitraum von mehreren Tagen war sie dann weitestgehend verschwunden. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung lieferte neben geringen Mengen der Mutterverbindung eine dicht dahinter laufende gelbe Bande. In ihrem NMR ist die gebildete neue Verbindung dem Komplex **5^{Br}** ausgesprochen

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

ähnlich, erst eine Kristallstruktur konnte die Identität als Oxo-Komplex **6** mit Wolfram in der Oxidationsstufe IV aufzeigen. Die stabile Verbindung zeigt im CV im Potentialbereich von -2 bis +2 V keine Signale. Oxo-Liganden an Wolfram-Alkinkomplexen sind bereits seit langer Zeit bekannt.^[144]

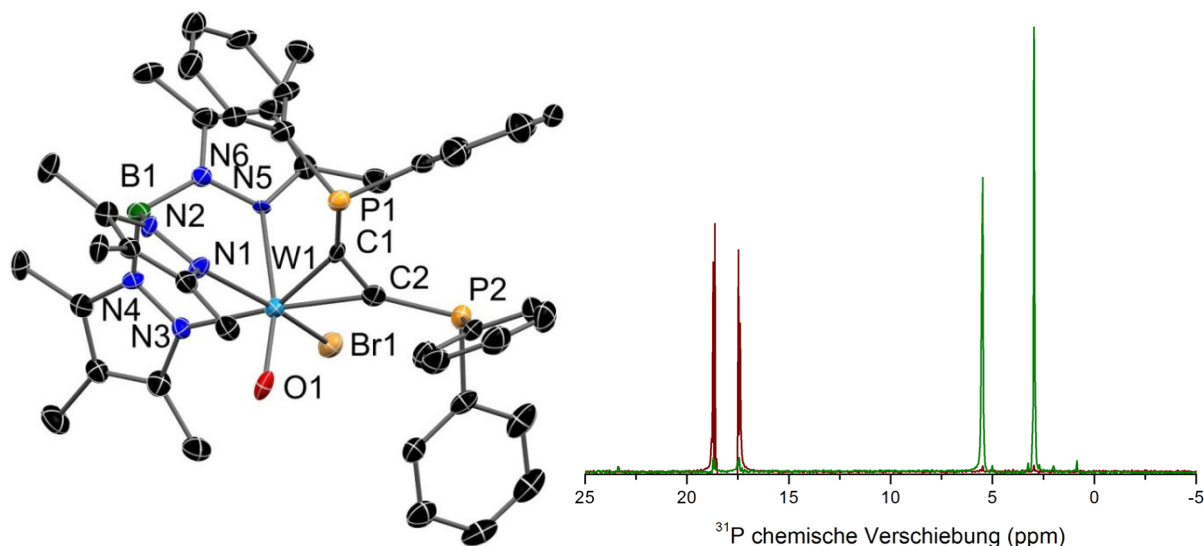


Abbildung 5. Molekülstruktur von **6** (links) im Kristall. H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. ³¹P NMR-Spektren (rechts) von **5^{Br}** (CO-Ligand, rot) und **6** (O-Ligand, grün).

Das Carbonyl verlässt möglicherweise in Analogie zur CO-Dehydrogenase als CO₂ den Komplex.^[145] Auch die gezielte Synthese von W-Oxo-Alkinkomplexen nutzt die aerobe CO-Oxidation.^[146] Während der genaue Mechanismus der an **5^{Br}** stattfindenden Reaktion nicht abschließend geklärt werden konnte, können diesbezüglich durchaus einige Aussagen getroffen werden. Zunächst ist die Reaktionslösung vor der Aufarbeitung laut der beobachteten Verbreiterung aller NMR-Signale paramagnetisch. Dies und die für Fe^{III} typische rot-braune Farbe deuten auf das Vorliegen von Eisen in dieser Oxidationsstufe hin. Eine Evans-NMR-Messung^[147] ergab ein $\mu_{\text{eff.}}$ von 0,86 B.M. und damit keine stöchiometrische Bildung einer radikalischen Spezies. Laut Isotopenmuster in massenspektrometrischen Untersuchungen scheinen Fe-Zweikerner vorzuliegen, die auch Bromid enthalten. Gemischt CO- und O-verbrückte Fe-Zweikerner sind literaturbekannt^[148] und könnten eine hier aktive Spezies darstellen. Hitze und Lichtausschluss ändern an den zu isolierenden Ausbeuten nichts. Die Zugabe von etwas Wasser hingegen deaktiviert die Eisenverbindung. Es ist daher davon auszugehen, dass eine Koordination an dieses Metallzentrum über P oder ein verbrückendes Bromid Teil des Mechanismus ist und durch die Bildung von [Fe(H₂O)₆]²⁺ inhibiert wird.

3.2 Chlorid-, Bromid- und Iodid-dppa-Komplexe

Überraschenderweise konnte während der Optimierung der Reaktionsbedingungen festgestellt werden, dass eine Zugabe von rund 20 mol% der Eisenverbindung zu den höchsten erreichten Ausbeuten von etwa 40 % führte. Bei geringerer Beladung steigt zwar die Menge reisolierbaren Ausgangskomplexes **5^{Br}**, allerdings sinkt die Ausbeute der Zielverbindung. Bei Zugabe größerer Mengen des Katalysators kommt es hingegen zu Zersetzungsreaktionen, sodass bei stöchiometrischer Zugabe nur Spuren von **6** isolierbar sind. Die vor allem W-basierte Oxidation findet nur bei Verwendung von DCM als Lösungsmittel statt, während die Nutzung von Toluol oder MeCN vor allen Dingen zu den eigentlich zu erwartenden P-Oxiden führt. Ein Wechsel der [Fe]-Quelle lieferte für FeSO₄ und Fe(OTf)₃ nur Spuren der Zielverbindung und bei FeCl₂ überhaupt kein Produkt. Auch die Umsetzung des Acetylenkomplex **3^{Br}** oder des Monophosphanliganden **4^{Br}** führte nicht zur jeweiligen Oxoverbindung. Selbst das **5^{Br}** sehr ähnliche iodidsubstituierte Diphosphan **5^I** zeigte keine Reaktion. Die beobachtete Reaktion scheint also spezifisch für das Diphosphan **5^{Br}** und [Fe(OTf)₂(MeCN)₂] zu sein. Die reproduzierbar zu isolierende Ausbeute von 35-40 % von **6** erlaubt aber angesichts der einfachen Synthese von **5^{Br}** die Herstellung des Oxokomplexes im Grammmaßstab.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **6** und **5^{Br}**.

	6 (L = O, W ^{IV})	5^{Br} (L = CO, W ^{II})
W-L	174,9(7)	196,7(2)
W-Br	255,4(2)	258,7(1)
W-C _{syn}	208,5(11)	204,1(2)
W-C _{anti}	209,2(10)	206,2(2)
W-N _{trans L}	232,8(7)	223,4(2)
W-N _{trans Br}	217,3(7)	217,9(2)
W-N _{trans CC}	226,0(8)	223,5(2)
C-C _{Alkin}	131,1(14)	133,4(2)
CCP _{syn}	135,7(9)	134,5(2)
CCP _{anti}	141,1(9)	135,2(2)

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, wird dominant die (O/CO)-W-N Achse des Diphosphans durch den Wechsel des Liganden beeinflusst. Während sich Kohlenstoff und Sauerstoff in ihren Atomradien nur geringfügig unterscheiden,^[149] findet zwischen dem Anion O²⁻ und dem W^{IV} eine viel stärkere Wechselwirkung (174,9(7) pm) statt als zwischen dem Neutralligand CO und W^{II} (196,7(2) pm). Insgesamt wirkt der Oxoligand als starker Donor, da die trans-ständige W-N-Bindung im Vergleich zum Carbonyl um ganze 9 pm

aufgeweitet wird. Die höhere Ladung des Metalls macht sich auch in der Bindung zum Bromid bemerkbar, welche im Oxokomplex **6** etwa 3 pm kürzer ist als in der Mutterverbindung **5^{Br}**. Auch die Bindung zum Alkin zeigt erwartungsgemäß eine Veränderung, hier durch die aufgrund der höheren Oxidationsstufe geschwächte π -Rückbindungsfähigkeit des Wolframs, welche sich in einem höheren Abstand der C-Atome vom Metall (ca. 4 pm) ausdrückt. Der CC-Abstand scheint gleichzeitig etwas geringer zu werden, was im Rahmen der Standardabweichungen für die Molekülstruktur von **6** allerdings nicht signifikant ist. Geometrisch äußert sich die Substitution in diesem Kontext aber klar durch die Positionierung der Alkinebene zwischen Bromid- und Oxoligand. In **5^{Br}** weicht die CC-Ebene nur um 15,0 ° von der W-CO-Ebene ab, in **6** von der W-O-Ebene um ganze 77,4 °. In den Carbonylkomplexen wird das durch die Rückbindung in das CO betroffene d-Orbital durch das Alkin wieder etwas aufgefüllt und beide Liganden damit in einer Ebene angeordnet; im Falle des Oxoliganden tritt ein solcher Effekt nicht auf.^[150]

Dass **6** trotz der höheren Oxidationsstufe des Zentralatoms nicht elektronenarm ist, zeigt sich neben den Strukturparametern auch an den spektroskopischen Eigenschaften. Während die Streckschwingung der B-H-Bindung auf eine Oxidation der dppa-Carbonylkomplexe recht sensibel reagiert (ca. +8 cm⁻¹), zeigt der Oxokomplex keine Veränderung dieser Anregungsenergie im Vergleich zur Mutterverbindung. Im ³¹P NMR (Abbildung 5, rechts) sind die Signale der Phosphanliganden sogar um etwa 14 ppm hochfeldverschoben und zeigen eine geringere Kopplung zueinander als jene in **5^{Br}**. Die Phosphane weisen also einen elektronenreicheren Charakter auf.

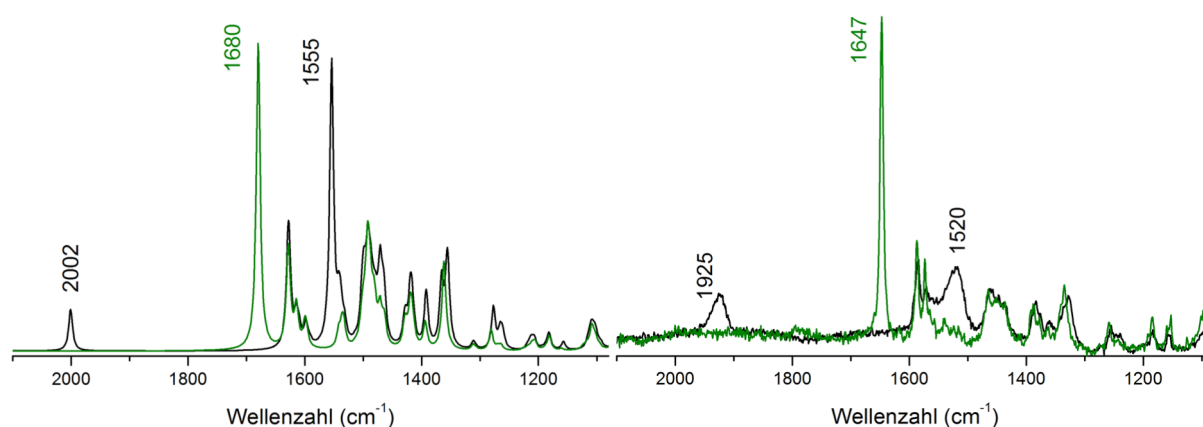


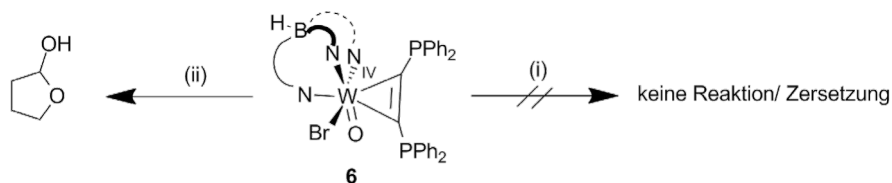
Abbildung 6. Berechnete (links) und experimentelle (rechts) Raman-Spektren des Carbonylkomplex **5^{Br}** (schwarz) und des Oxokomplexes **6** (grün).

3.2 Chlorid-, Bromid- und Iodid-dppa-Komplexe

Die merklich veränderte elektronische Situation des Alkins äußert sich auch im Raman-Spektrum. Während der Carbonylkomplex eine Anregung der C-C-Schwingung bei 1520 cm^{-1} (berechnet 1555 cm^{-1}) zeigt, verschiebt diese sich für den Oxokomplex auf 1647 cm^{-1} (berechnet 1680 cm^{-1}). Während die Fehlerbreiche in den Strukturdaten (Tabelle 3) zu groß sind, zeigt sich im Raman-Spektrum deutlich die höhere Bindungsordnung in der C1-C2-Bindung, was durch die geschwächte Rückbindungsfähigkeit des Metalls verursacht wird.

Die Bildung von **6** ist auch in sofern als glücklicher Zufall zu verzeichnen, als dass die gezielte Generierung dieser Verbindung auf klassischem Wege nicht praktikierbar ist. Während Alkinkomplexe des Wolframs in der Oxidationsstufe IV mit Oxoliganden zwar bekannt sind,^[144] wurden sie spezifisch durch TEMPLETON am [(Tp)W(X)O(Alkin)]-System untersucht. Der Versuch einer elektrophilen Substitution an terminalen Alkinen führte an diesen Spezies jedoch zur Umlagerung zum Vinylidenkomplex.^[130] Ein solcher ist zwar durchaus auch als Träger für Donoratome potentiell interessant, enthält aber nicht mehr das hier untersuchte Strukturmerkmal des side-on gebundenen Alkins.

Schema 20. Untersuchungen zur Reaktivität von **6**.



- (i) HBF₄ oder LiOH/ CsOH, THF, rt oder Δ
- (ii) AgOTf, H₂O, Chromatographie mit THF

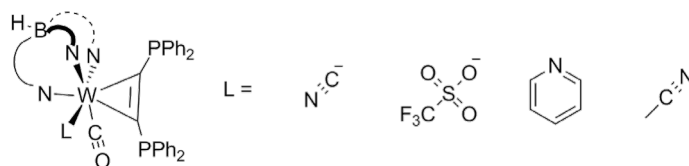
In Anlehnung an andere Versuche an Oxo-Komplexen wurde **6** mit einigen Reagenzien umgesetzt, um mögliche Folgechemie zu untersuchen. Eine Protonierung zum Kation mit HBF₄ war nicht zu beobachten, sondern führte nur zur Zersetzung. Die Generierung einer Spezies mit Hydroxidion an Stelle des Halogenids wäre als Protonenspeicher in potentiellen Katalysen von Interesse und auch bezüglich ihrer Protonen-Austauschkonstanten mit dem Oxoliganden aufschlussreich. Die Umsetzung mit LiOH führte allerdings zu keinen OH-koordinierten Spezies, während bei Verwendung von CsOH nur Zersetzung zu beobachten war. Eine Alternative von Templeton^[150] durch Umsetzung mit AgOTf und Wasser führte ebenfalls zu keinem isolierbaren Produkt. Stattdessen wurde offenbar THF aktiviert, was nach chromatographischer Aufarbeitung

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

mit diesem Lösungsmittel zu recht großen Mengen einer organischen Spezies führte, deren NMR-Verschiebungen gut mit den in der Literatur beschriebenen von 2-Hydroxy-THF übereinstimmen.^[151] Dessen oxidative Herstellung unter aeroben Bedingungen wurde in der Vergangenheit unter anderem mit Kupferkomplexen beschrieben^[152] und scheint auch durch die in situ durch Halogenidabzug aus **6** gebildete Spezies katalysiert zu werden.

Zusammenfassend konnten die Chlorid- und Bromid-substituierten dppa-Komplexe **5^{Cl}** und **5^{Br}** in großem Maßstab hergestellt werden, während das Iodid **5^I** aufgrund geringerer Löslichkeit von **3^I** und leichter Austauschbarkeit etwas höheren präparativen Aufwand erfordert. Das Bromid **5^{Br}** konnte in einer zufällig gefundenen Reaktion in vertretbaren Ausbeuten in den weitestgehend inerten Oxokomplex **6** überführt werden.

3.3 Elektronenarme dppa-Komplexe

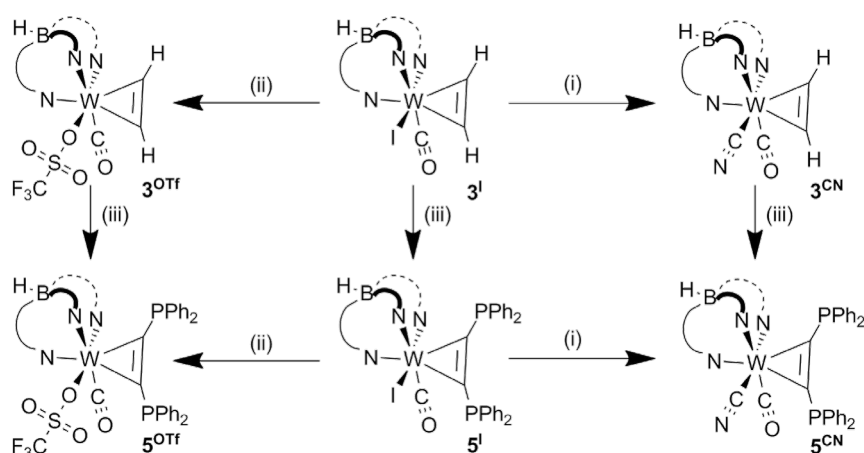


Um das Redoxpotentials des Wolframs in seinen dppa-Komplexen im Vergleich zu den Halogeniden zu erhöhen, können die Pseudohalogenide Cyanid und Triflat verwendet werden. Wie in meiner Masterarbeit^[153] in Anlehnung an TEMPLETON^[44] untersucht, lässt sich der Cyanidligand am besten ausgehend von den Iodidkomplex einführen (Schema 21). Auch der Dicarbonylkomplex $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_2)]\text{-PF}_6$ reagiert zwar bei niedrigen Temperaturen mit TBA-CN zur Zielverbindung, es bleiben jedoch naturgemäß eine große Menge löslicher Cyanide zurück und die zu erreichende Ausbeute ist nicht zufriedenstellend. Des Weiteren ist das zu verwendende TBA-CN beim kommerziellen Erwerb nicht günstig und aufgrund seiner extremen Hygroskopie auch in der Herstellung und Lagerung (langfristig selbst in der Glovebox) nicht einfach zu handhaben. Es ist daher von großem Vorteil, die geringe Löslichkeit von Silberiodid auszunutzen, was Ligandenaustausch-Gleichgewichte unterbindet. So können aus den Komplexen des

3.3 Elektronenarme dppa-Komplexe

Typs $[(Tp)W(CO)(I)(Alkin)]$ durch längeres Erhitzen in Estern mit AgCN in mittleren bis sehr guten Ausbeuten die Cyanide hergestellt werden. Im Vergleich zur Literatur konnten die Reaktionszeiten dabei durch Verwendung eines Überdruckgefäßes und der damit möglichen Temperaturerhöhung deutlich reduziert werden. Alternativ konnte gezeigt werden, dass auch der im Vergleich zum in Literaturvorschriften verwendeten Ethylacetat höher siedende Ester Ethylpropionat den gleichen Effekt hervorrufen und gleichzeitig eine Gefahrenquelle umgangen werden kann.

Schema 21. Darstellung der Cyanid- und Triflat-substituierten Komplexe unter Verwendung von Silbersalzen.



- (i) AgCN, EtOPr, Δ
- (ii) AgOTf, EtOAc, rt
- (iii) 1. *n*-BuLi, THF, $-80^\circ C$ 2. ClPPh₂, THF, $-80^\circ C$ auf rt; mit (Iodid, Triflat) oder ohne (Cyanid) Aufarbeitung des Monophosliganden 4^X

Nicht nur im Falle des Cyanids bietet sich die Verwendung von Silbersalzen zum Iodidaustausch an. Auch die Reaktion von 3^I mit Silbertriflat führt in guten Ausbeuten zum entsprechenden Acetylenkomplex 3^{OTf} . Beide Silbersalze erfordern aber bezüglich X-Austausch und Phosphan-Einführung komplementären Reaktionsfolgen. So ist beim Triflat der Austausch auf der Stufe des C_2H_2 -Komplexes 3^I zu bevorzugen, da nach Einführung der P-Substituenten am Alkin die Reaktion nur langsam und unter schlechten Ausbeuten abläuft. Am Cyanid 3^{CN} hingegen verläuft die elektrophile Substitution der Acetylen-Protonen gegen die Phosphane merklich schlechter als an 3^I oder 3^{OTf} . Der I-CN-Austausch zeigt sich vom Vorhandensein der Phosphane aber fast unbeeinflusst,

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

weshalb hier der Austausch auf Stufe des Diphosphans **5^I** zu bevorzugen ist. Seine Begründung findet dieser Unterschied vermutlich in der unterschiedlichen Löslichkeit der Salze. Während Silbercyanid ähnlich den Silberhalogeniden nur schwer in Lösung zu bringen ist, löst sich das Triflat in Estern ausgezeichnet (>100 mg/ mL in EtOAc). Die hohe Konzentration an Silberionen ermöglicht dann wohl eine Koordination an P und darauf folgende Nebenreaktionen. Die niedrige Konzentration bei Verwendung des Cyanids erlaubt dagegen einen sauberen Iodid-Abzug vom Wolfram.

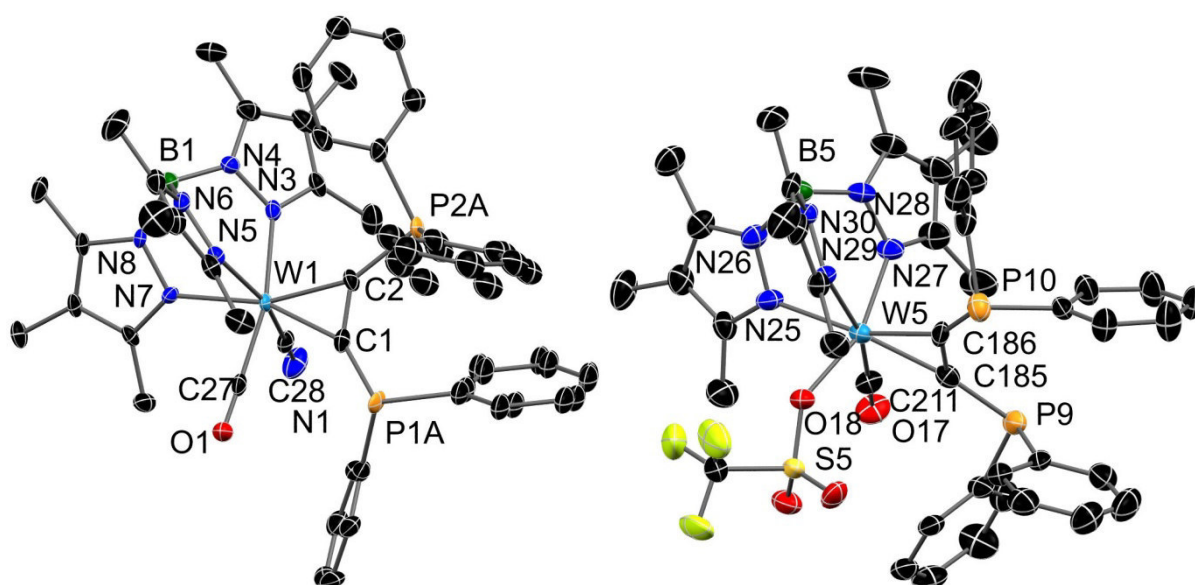


Abbildung 7. Molekülstrukturen von **5^{CN}** (links) und **5^{OTf}** (rechts) im Kristall. H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. **5^{OTf}** kristallisierte in sechs verschiedenen, voneinander unabhängigen Molekülen in der Zelle (nur eine abgebildet).

Die Acetylenkomplexe **3^{CN}** und **3^{OTf}** sowie die Diphosphankomplexe **5^{CN}** und **5^{OTf}** zeigen bei wenigen Unterschieden am Ende jeweils bemerkenswert ähnliche Eigenschaften zu einander. Während die anderen C₂H₂-Komplexe nur amorph zu erhalten sind, sind die beiden hier gezeigten Vertreter sehr einfach in für XRD geeigneter Form zu kristallisieren, was einen Vergleich auch auf dieser Stufe ermöglicht.

3.3 Elektronenarme dppa-Komplexe

Tabelle 4. Ausgewählte strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der CN- und OTf-substituierten Acetylen- und dppa-Komplexe. (* Mittelwert der sechs unabhängigen Moleküle in der Zelle.)

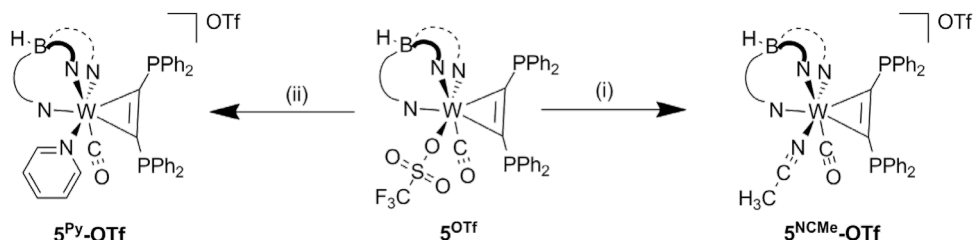
		OTf	CN
3	$\delta^1\text{H}$ (syn/ anti) [ppm]	13,79/ 12,28	13,66/ 12,71
3	$\delta^{13}\text{C}$ (syn/ anti) [ppm]	205,0/ 197,1	213,8/ 204,1
3	W-N _{trans} x [pm]	214,5(2)	220,1(4)
3	C-C _{Alkin} [pm]	129,3(3)	127,6(9)
3	ν_{CO} [cm^{-1}]	1929	1926
5	$\delta^{31}\text{P}$ (syn/ anti) [ppm]	24,6/ 18,4	16,7/ 16,3
5	$\delta^{13}\text{C}$ (syn/ anti) [ppm]	221,7/ 210,9	227,2/ 216,2
5	W-N _{trans} x [pm]	215,6*	219,6(5)
5	C-C _{Alkin} [pm]	133,3*	133,2(8)
5	ν_{CO} [cm^{-1}]	1945	1939
5	$E(^{1/2})$ [V]	+0,25	+0,24

Sowohl anhand der ^1H -Verschiebungen der Acetylenkomplexe als auch an den ^{31}P -Verschiebungen der Diphosphane wird deutlich, dass die Triflatkomplexe im Vergleich zu den Cyaniden eine höhere Anisotropie zeigen. Dies ist dem merklichen höheren sterischen Anspruch des Triflats (siehe auch Abschnitt 3.5) und der hohen Ähnlichkeit des Carbonyls zu dem isoelektronischen Cyanidliganden geschuldet. Einen guten Hinweis darauf bietet die Kristallstruktur des Acetylenkomplexes **3^{CN}**, in welchem zwei Lagen nahezu im Verhältnis 1:1 vorliegen, bei denen diese beiden Liganden getauscht sind und folglich auch die Ebene der W-Acetylen-Einheit um 90° gedreht vorliegt. Während bei beiden Liganden die Bindungssituation im Alkin im Rahmen der Fehlergrenzen gleich ausfällt, zeigt die dem jeweiligen Liganden trans-ständige W-N-Bindung einen merklich geringeren Abstand in den OTf-Komplexen, was auf die geringe σ -Donorfähigkeit des Triflatliganden hindeutet. Dies äußert sich unter anderem im Vergleich der W-O-Bindungslängen in **3^{OTf}** (213,1(2) pm) und dem Alkoholat **3^{OC₄SP_h}** (193,7(3) pm, Abschnitt 3.4). In der Konsequenz verbleiben aber an beiden Diphosphan-Komplexen **5^{OTf}** und **5^{CN}** vergleichsweise hohe Wellenzahlen für die CO-Valenzschwingung, eine optisch ununterscheidbare Farbe und nahezu identische Redoxpotentiale, welche an den neutralen dppa-Komplexen die höchsten erreichten darstellen.

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

Noch einmal merklich erhöhte Redoxpotentiale sind einstellbar, indem der labil gebundene Triflatligand gegen einen stärkeren, aber ungeladenen Donor ausgetauscht wird.

Schema 22. Herstellung der kationischen dppa-Komplexe **5^{Py}-OTf** und **5^{NMe}-OTf**.



- (i) MeCN, Δ
- (ii) Pyridin, 80 °C

Nach kurzem Erhitzen des dppa-Komplexes **5^{OTf}** in reinem Acetonitril oder Pyridin war jeweils ein Farbumschlag von türkis nach giftgrün zu beobachten, der mit einer leichten Erhöhung der CO-Anregungsenergie einherging. Nach Kristallisation aus DCM/ Pentan konnte das jeweilige Salz kristallin in hoher Ausbeute erhalten werden.

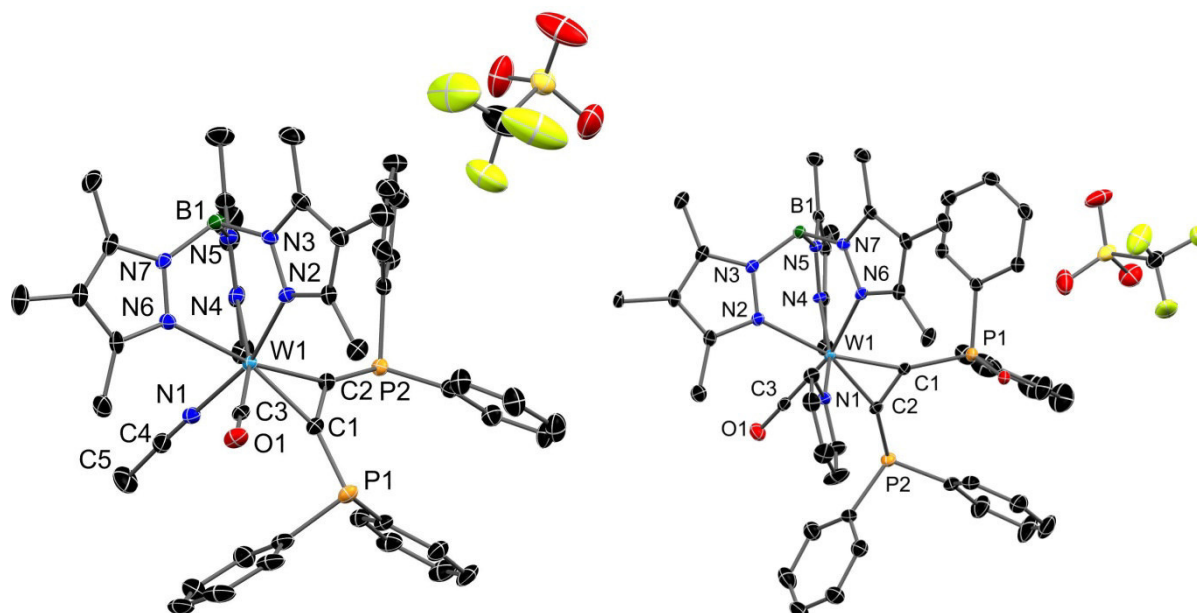


Abbildung 8. Molekülstrukturen von **5^{NMe}-OTf** (links) und **5^{Py}-OTf** (rechts) im Kristall. H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. **5^{Py}-OTf** ist an P1 zu etwa 5 % oxidiert.

3.3 Elektronenarme dppa-Komplexe

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel (°) in **5^{Br}**, **5^{OTf}**, **5^{Py}-OTf** und **5^{NMe}-OTf**. Die Daten für den Triflatkomplex **5^{OTf}** entsprechen dem Mittelwert der sechs verschiedenen, voneinander unabhängigen Moleküle in der Zelle.

	5^{Br}	5^{OTf}*	5^{Py}-OTf	5^{NMe}-OTf
W-X	258,7(1)	213,1	219,3(2)	212,6(3)
W-C _{syn}	204,1(2)	205,9	206,1(2)	205,7(3)
W-C _{anti}	206,2(2)	202,4	202,6(2)	203,4(3)
W-CO	196,7(2)	196,2	197,7(3)	197,6(3)
W-N _{trans X}	217,9(2)	215,6	217,3(2)	216,4(3)
W-N _{trans CC}	223,5(2)	223,1	221,7(2)	220,1(3)
W-N _{trans CO}	223,4(2)	222,7	222,4(2)	223,3(3)
C-C _{Alkin}	133,4(2)	133,3	133,7(3)	133,0(5)
CCP _{syn}	134,5(2)	133,6	134,2(2)	139,6(3)
CCP _{anti}	135,2(2)	135,8	135,0(2)	136,3(3)

Anhand der beiden Kationen **5^{Py}-OTf** und **5^{NMe}-OTf** und ihrer Mutterverbindung **5^{OTf}** bietet sich ein Vergleich an, zu dem als Vertreter der klassischen Halogenidverbindungen auch der Bromidkomplex **5^{Br}** herangezogen werden soll. Beim Abstand des jeweiligen X-Donoratoms zum Wolfram fällt neben dem zu erwartenden Einfluss des Atomradius auf, dass das aromatische Amin in **5^{Py}-OTf** im Gegensatz zum Nitril in **5^{NMe}-OTf** um etwa 7 pm weiter vom Metall entfernt ist. Dies könnte angesichts der höheren Basizität des Pyridins auf einen sterischen Effekt zurückzuführen sein, der auch mit der merklich geringeren Abwinklung des *syn*-P-Atoms vom Alkin im Nitrilkomplex einhergeht. Auch die π -Akzeptorfähigkeit des Nitrils kann zur Begründung herangezogen werden. Die Bindungen des Wolframs zu den N-Atomen des Tp*-Liganden sind in den Kationen verkürzt. Dies führt zu dem Effekt, dass der Abstand transständig den neutralen N-Donor-Liganden kürzer ist als jener trans zum anionischen Bromid. Dass dies auf die Realladung zurückzuführen ist, wird durch den ebenfalls kürzeren W-N-Abstand trans zum Alkin und Carbonyl deutlich, während die C-C_{Alkin}-Bindung selbst weitestgehend unbeeinflusst bleibt. Die Carbonyle sind in den Kationen etwas weiter vom Metall entfernt.

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

Tabelle 6. Ausgewählte spektroskopische Eigenschaften von **5^{Br}**, **5^{OTf}**, **5^{Py}-OTf** und **5^{NMe}-OTf**.

	5^{Br}	5^{OTf}*	5^{Py}-OTf	5^{NMe}-OTf
$\delta^{31}\text{P}$ (syn/ anti) [ppm]	18,7/ 17,5	24,6/ 18,4	24,0/ 19,0	20,9/ 20,1
ν_{CO} [cm^{-1}]	1925	1945	1945	1953
ν_{BH} [cm^{-1}]	2558	2555	2563	2562
$E(1/2)$ [V]	-0,01	+0,25	+0,55	+0,52

Auch in ihren spektroskopischen Eigenschaften macht sich die positive Ladung von **5^{Py}-OTf** und **5^{NMe}-OTf** bemerkbar. Während die Wellenzahl für die Anregung der CO-Schwingung keine oder nur leichte Veränderungen zeigt, verschiebt sich jene für die BH-Schwingung im Tp*-Liganden über 2560 cm^{-1} , was auch beim Oxidieren ähnlicher, zunächst neutraler Alkinkomplexe auf einen kationischen Zustand hindeutet. Besonders beeinflusst ist von der Realladung des Systems das CV der Verbindungen. Während der Bromidkomplex **5^{Br}** in etwa beim Fc/Fc⁺-Potential oxidiert wird, zeigt das Triflat **5^{OTf}** wie oben beschrieben eine starke Erhöhung um 0,26 V. Die Kationen in die W^{III}-Form zu überführen, gestaltet sich naturgemäß schwieriger und verlangt nach noch einmal über 0,25 V höheren Potentialen.

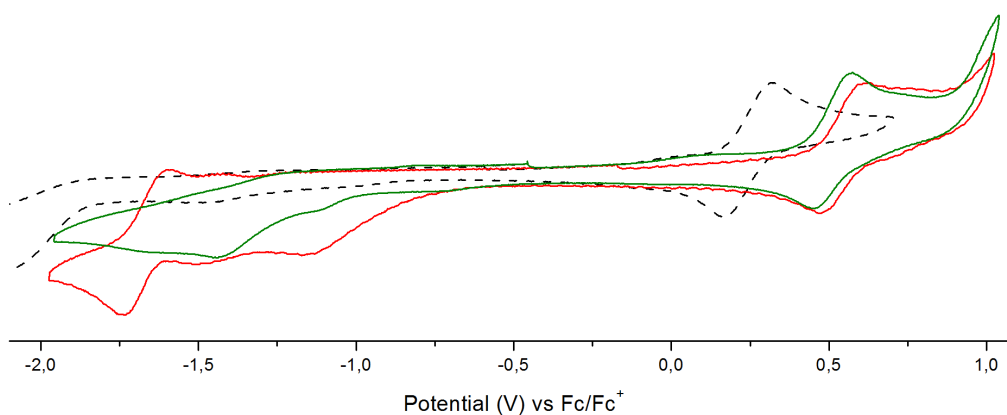


Abbildung 9. CV von **5^{NMe}-OTf** (grün), **5^{Py}-OTf** (rot) und zum Vergleich **5^{OTf}** (schwarz gestrichelt) im Potentialbereich von -2 bis +1 V.

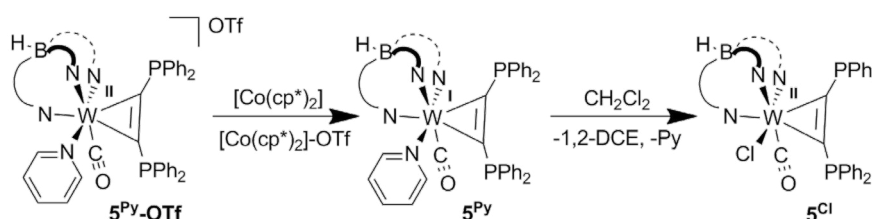
Interessanterweise tauchen bei beiden Kationen im CV bei niedrigen Potentialen unter -1 V Signale auf, die auf Reduktionsprozesse hindeuten. Während der neutrale Triflatkomplex in dem Bereich nur Grundlinie zeigt, ist beim MeCN-Komplex **5^{NMe}-OTf** ein kleines irreversibles Signal bei etwa -1,2 V und ein größeres bei -1,4 V zu verzeichnen. Beide tauchen in anderer Intensität auch für den Pyridinkomplex **5^{Py}-OTf**

3.3 Elektronenarme dppa-Komplexe

auf. Dieser zeigt aber im Gegensatz zu allen anderen hier diskutierten Verbindungen zusätzlich auch ein reversibles Reduktionssignal bei -1,67 V. Für neutrale Dithiocarbamat-Komplexe des W^{II} wurden in der Vergangenheit Reduktionspotentiale von -1,81 bis -2,21 V gegen Fc/Fc^+ gefunden.^[154] Da hier dagegen ein Kation vorliegt, erscheint das etwas höhere gemessene Potential für den W^{II}/W^I -Übergang realistisch.

Die in der CV gefundene Reduktion wurde auch stöchiometrisch in Angriff genommen. Dabei kam das Reduktionsmittel $[Co(Cp^*)_2]$ mit einem Potential von -1,94 V gegen Fc/Fc^+ zum Einsatz. Tatsächlich deutet sich eine Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen im IR an, wie sie für eine Reduktion des Zentralatoms zu erwarten wäre. Die hauptsächliche und nach einigen Stunden von den neuen einzig erhaltene Bande entspricht jedoch dem chloridsubstituierten Diphosphan **5^{Cl}**. Dieses liegt mit dem Ausgangskomplex **5^{Py}-OTf** sowohl laut IR als auch laut ^{31}P -NMR im Verhältnis 1:1 vor.

Schema 23. Reduktion von **5^{Py}-OTf** und anschließende Reaktion mit DCM.



Nach der Reduktion des Wolframs findet augenscheinlich eine Reaktion mit dem Lösungsmittel Dichlormethan statt. Wie aus der Literatur bekannt ist, lässt sich dieses an Metallelektroden unter Chloridfreisetzung zu 1,2-DCE umsetzen.^[155] Da für diesen Schritt zwei Elektronen benötigt werden, das Oxidationsmittel aber stöchiometrisch zugegeben wurde, ergibt sich daher die Umsetzung der Hälfte des eingesetzten **5^{Py}-OTf** zu **5^{Cl}**. Der Wechsel auf ein inerte Lösungsmittel könnte die W^I -Spezies stabilisieren.

Es sollte des Weiteren untersucht werden, ob auch die kationischen Komplexe **5^{NMe}-OTf** und **5^{Py}-OTf** in der Lage sind, stabile Komplexe mit weiteren Metallzentren zu bilden, oder ob die Donorfähigkeit der Phosphane durch die Ladung herabgesetzt wird. **5^{Py}-OTf** reagiert mit $[(COD)PdCl_2]$ glatt zum entsprechenden Zweikerner, welcher sich durch eine besonders hohe Wellenzahl von 1979 cm^{-1} auszeichnet, abgesehen davon aber zu den neutralen Komplexen keinen signifikanten Unterschied zeigt.

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

Der Ligand **5^{NCMe}-OTf** wurde mit der neutralen Molybdänverbindung $[\text{Mo}(\text{pip})_2(\text{CO})_4]$ zur Reaktion gebracht, wobei sich die CO-Bande von **5^{NCMe}-OTf** schnell mit jenen des Molybdän-Präkursors überlagert. In situ NMR-Spektroskopie zeigte die typische Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Resonanzen durch die Koordination eines zweiten Metalls (20/ 21 ppm zu 50/ 58 ppm). Zur Aufreinigung wurde auf Silica chromatographiert und die erhaltenen Fraktionen zur Kristallisation gebracht. Interessanterweise zeigte das Hauptprodukt im Vergleich zum Reaktionsgemisch leicht verringerte ^{31}P -Verschiebungen von 44 und 56 ppm.

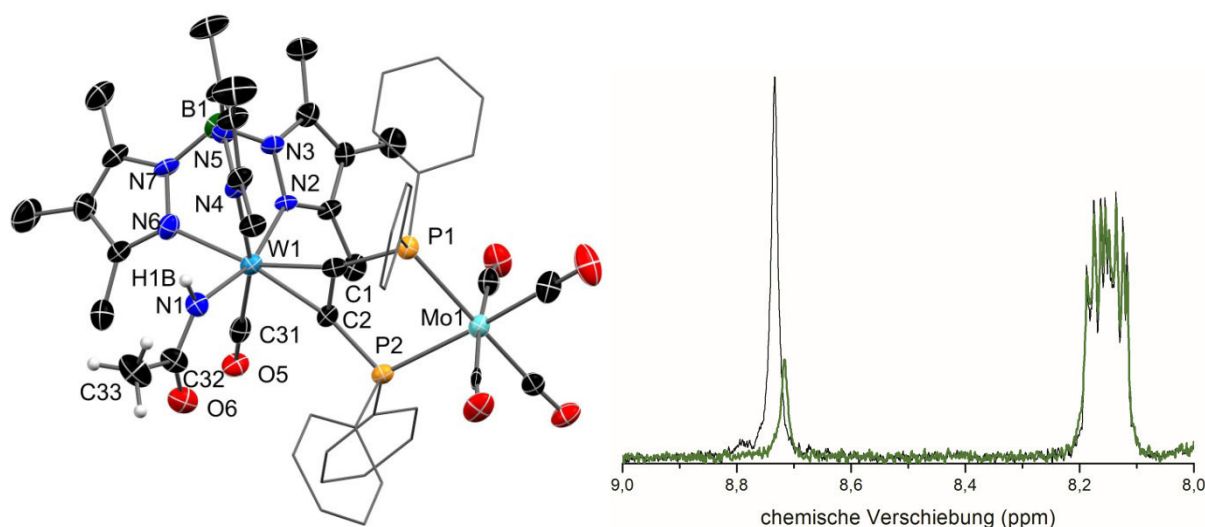


Abbildung 10. Molekülstruktur von **7** (links) im Kristall. H-Atome, ein zweites Molekül in der Zelle und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausschnitt aus den ^1H NMR-Spektren (rechts) von **7** vor (schwarz) und nach (grün) Zugabe von D_2O .

Die Identität der Verbindung konnte durch XRD aufgeklärt werden. Tatsächlich handelt es sich um einen W-Mo-Zweikerner, dessen Gesamtladung jedoch null ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Acetonitrilligand hydrolysiert und dabei zum Acetamidat umgewandelt wurde. Reaktionen von koordiniertem Acetonitril mit Wasser sind unter basischen Bedingungen mit anderen Lewis-Säuren,^[156] insbesondere Platin^[157] literaturbekannt. Dass dies hier reproduziert werden konnte, ist angesichts der in situ freigesetzten Base (Piperidin) nicht verwunderlich. Bei einer weiteren nach Chromatographie erhaltenen Verbindung handelt es sich laut XRD um Piperidinium-Triflat, also das bei der Reaktion als Nebenprodukt anfallende Salz. Interessanterweise

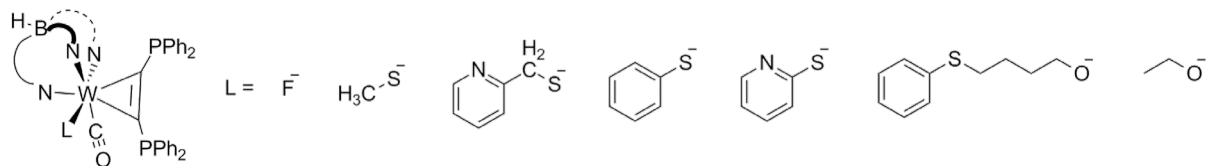
3.3 Elektronenarme dppa-Komplexe

zeigten vergleichbare Komplexe in der Literatur keine Hydrolyse sondern eine aerobe Oxidation zum Acylimido-Komplex.^[158] Das N-H-Proton im Komplex **7** (in der Struktur H1B, Abbildung 10) tritt bei knapp 8,8 ppm in Resonanz. Dies konnte bestätigt werden, indem der NMR-Probe etwas D₂O zugegeben wurde, was die Intensität des Signals durch den schnellen H-D-Austausch deutlich verringerte. Die Acetamidat-Bildung ist reversibel, was durch Umsetzung von **7** mit HOTf nachgewiesen werden konnte. Nach bereits einigen Sekunden verfärbt sich die grüne Lösung orange und es tauchen im ³¹P NMR jene Signale mit Abweichungen < 1 ppm auf, die im Reaktionsgemisch vor Chromatographie das Hauptprodukt anzeigten.

Strukturell verkürzt sich aufgrund der Ladung im Vergleich zur Mutterverbindung **5^{NMe}-OTf** die W-N-Bindung zum Liganden von 212,6(3) auf 203,3(7) pm, während die transständige W-N-Bindung eine entsprechende Verlängerung von 216,4(3) auf 220,9(6) pm erfährt. Interessanterweise zeigen die M-CO-Abstände zwischen Mo⁰ (durchschnittlich 201,4 pm) und W^{II} (199,2(10) pm) keinen merklichen Unterschied. Dies deutet darauf hin, dass die Realladungen im Mo⁰- und W^{II}-Komplex am Metall vergleichbar sind.

Zusammenfassend lassen sich die Cyanid- und Triflatkomplexe **5^{CN}** und **5^{OTf}** ausgehend von Iodidverbindungen in mittleren bis guten Ausbeuten darstellen. Während der Cyanidligand nach erfolgter elektrophiler Substitution an **5^I** eingeführt werden sollte, bietet sich der Schritt für das Triflat auf Stufe des Acetylenkomplexes **3^I** an. Der OTf-dppa-Komplex **5^{OTf}** kann in koordinierenden Lösungsmitteln zu kationischen Spezies umgewandelt werden. Ein Molybdänkomplex des mit Acetonitrilliganden versehenen **5^{NMe}-OTf** neigt zum reversiblen Abbau der Ladung durch Reaktion des Nitrils mit Wasser zum Acetamidat.

3.4 Elektronenreiche dppa-Komplexe



Bereits im Rahmen meiner Masterarbeit^[153] beschäftigte ich mich mit der Herstellung des fluoridsubstituierten dppa-Komplexes $[(Tp^*)W(CO)F(dppa)]$ **5^F**, da in Analogie zu aus der Literatur bekannten Alkinkomplexen ein ausgesprochen niedriges Redoxpotential zu erwarten war.^[43] Die Einführung des Fluorids auf der üblichen Stufe des Acetylenkomplexes war problemlos möglich. Der ersten Phosphanligand ist bis auf die leichte aerobe Oxidierbarkeit des P-Atoms in geringen Ausbeuten auch einführbar, der zweite Phosphanligand auf dem gleichen Wege aber nicht. An Stelle des Zielkomplexes wurde der auch am Tp^* -Liganden substituierte „Triphos“-Ligand **8** (Abbildung 11, links) generiert. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Aktivierung der betroffenen Methylgruppe durch eine intramolekulare H-Brücke zurückzuführen. Im Monophosliganden **4^F** beträgt der F-H-Abstand zu einer Methylgruppe des Tp^* -Liganden etwa 234 pm und lässt somit eine starke Wechselwirkung erwarten, welche in Gegenwart von *n*-BuLi eine Deprotonierung ermöglicht.

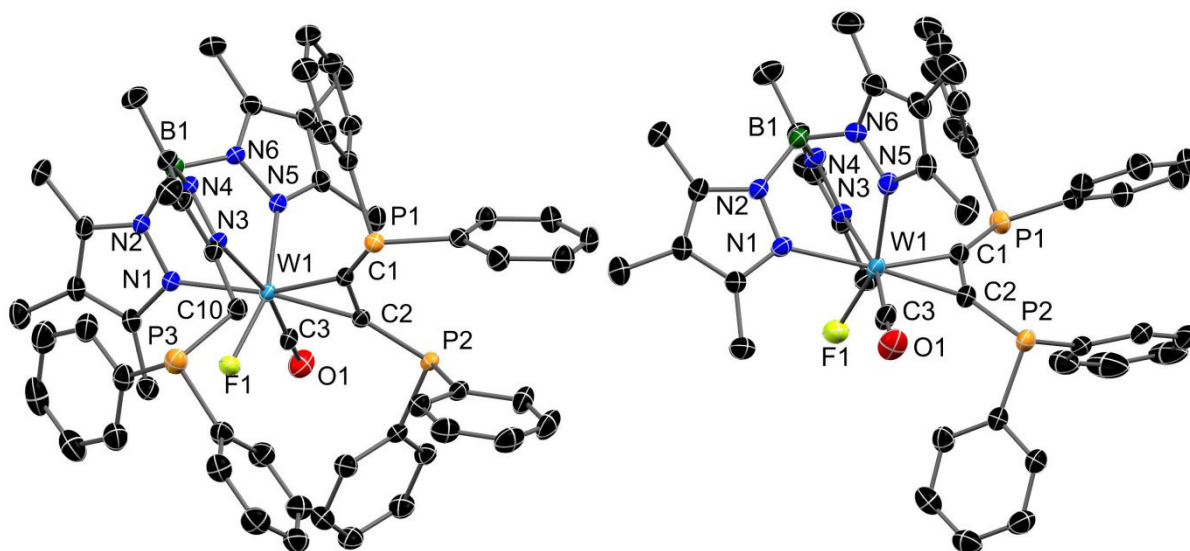


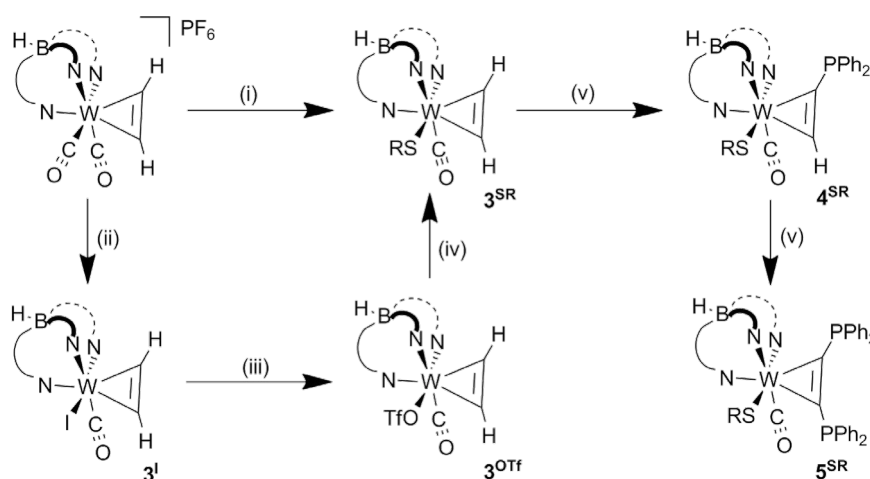
Abbildung 11. Molekülstrukturen von **8** (links) und **5^F** (rechts) im Kristall. H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

3.4 Elektronenreiche dppa-Komplexe

Der gewünschte Komplex **5^F** (Abbildung 11, rechts) konnte trotzdem hergestellt werden, indem am iodidsubstituierten Diphosphan **5^I** die Labilität des großen Halogenids genutzt wurde. Die Umsetzung mit einem leichten Überschuss TBA-F führte zum vollständigen Austausch, was abgesehen von der Oxidationslabilität der Phosphane die Isolierung von zur Charakterisierung ausreichender Mengen des Zielkomplexes ermöglichte. Um die Verbindung in für Katalyseversuche ausreichenden Mengen zu erhalten, wäre jedoch ein unverhältnismäßiger Aufwand von Nöten, weshalb andere, ähnlich elektronenreiche X-Liganden eingeführt werden sollten.

Thiolate haben sich in Untersuchungen durch CONNELLY als gute Donoren für das [(Tp)W(CO)(Alkin)]-Fragment erwiesen.^[159] Die Einführung des Thiolats lief jedoch am Dicarbonylkomplex (Schema 24, Schritt (i)) nur mit miserabler Ausbeute ab. Da jedoch der Triflatkomplex [(Tp*)W(CO)(OTf)(C₂H₂)] **3^{OTf}** (Abschnitt 3.3) in guten Ausbeuten und Mengen zu erhalten ist, wurde dieser versuchsweise mit Natriumthiolaten umgesetzt, was in mittleren bis guten Ausbeuten die jeweiligen [(Tp*)W(CO)(SR)(C₂H₂)]-Komplexe verfügbar macht. Diese lassen sich dann durch den üblichen Schritt der elektrophilen Substitution in die Diphosphankomplexe überführen. Ein OTf-SR-Austausch auf der Stufe des Diphosphans wurde versucht, führte aber nach langen Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen nur zu Ausbeuten in der Größenordnung von 10 %.

Schema 24. Darstellung der thiolatsubstituierten dppa-Komplexe.



- | | | | |
|-------|------------------------------|------|--|
| (i) | NaSR, THF, rt, (schlecht) | (iv) | NaSR, THF, rt oder 60 °C |
| (ii) | nBu ₄ -I, THF, rt | (v) | 1. n-BuLi, THF, -80 °C 2. ClPPh ₂ , THF, -80 °C auf rt |
| (iii) | AgOTf, EtOAc, rt | | |

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

Als Thiolate wurden (Schritt (iv) in Schema 24) SMe^- , SPh^- , SPy^- (Pyridin-2-thiolat) und SCPy^- (Pyridin-2-methyl-thiolat) als Natriumsalze eingesetzt. Die aliphatischen Thiolate MeS^- und PyMeS^- reagieren geradlinig mit $\mathbf{3}^{\text{OTf}}$, während für SPh^- und SPy^- Nebenreaktionen zu verzeichnen sind (s.u.). Nach Herstellung der $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SR})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ -Komplexe wurden die Acetylenprotonen sukzessive gegen Diphenylphosphino-Substituenten ausgetauscht. Einige charakteristische Kenngrößen der dppa-Komplexe und die erreichten Ausbeuten sind in **Tabelle 7** wiedergegeben.

Tabelle 7. Ausgewählte Eigenschaften der elektronenreichen Diphosphanliganden. Die Bindungslängen des SPh-Komplexes $\mathbf{5}^{\text{SPh}}$ entstammen der Kristallstruktur des P-Selenids $\mathbf{5}^{\text{SPh}}\text{-PSePSe}$ (Vgl. Abschnitt 3.5).

	$\mathbf{5}^{\text{F}}$	$\mathbf{5}^{\text{SMe}}$	$\mathbf{5}^{\text{SCPy}}$	$\mathbf{5}^{\text{SPy}}$	$\mathbf{5}^{\text{SPh}}$
erster Schritt [%]	-	65	66	45	45
zweiter Schritt [%]	-	57	57	14	91
$\delta_{31\text{P}}$ (syn/ anti) [ppm]	11,2/ 8,2	13,0/ 11,0	13,4/11,5	15,4/ 14,5	14,3/ 13,6
ν_{CO} [cm^{-1}]	1896	1919	1919	1926	1926
W-L [pm]	196,2(2)	-	237,9(1)	241,0(1)	239,5(1)*
W-Nt _{trans} L [pm]	219,5(2)	-	220,2(2)	220,2(2)	219,0(2)*
$E(1/2)$ [V]	-0,17	-0,28	-0,23	-	-0,20

Es ist an den Ausbeuten klar ersichtlich, dass die aliphatisch substituierten Thiolate in ihrem Reaktionsverhalten offenbar weitestgehend identisch sind. Auch die ^{31}P -Verschiebungen der Phosphoratome sind fast und die Wellenzahlen der CO-Valenzschwingung völlig gleich. Ebenso zeigen die Thiolate mit Phenyl- und Pyridinsubstituent zueinander ähnliche ^{31}P -Resonanzen und im Vergleich mit $\mathbf{5}^{\text{SMe}}$ und $\mathbf{5}^{\text{SCPy}}$ eine leicht erhöhte Wellenzahl. Auffällig ist der Unterschied in den erreichten Ausbeuten für die Einführung des zweiten Phosphors am Alkin. Während bei Verwendung des Thiophenolats eine ausgezeichnete Umsetzung zu verzeichnen ist, reagiert der Pyridinthiolat-Komplex zu gerade einmal 14 % zum Produkt. Ebenso wie beim Fluoridkomplex $\mathbf{4}^{\text{F}}$ zu $\mathbf{5}^{\text{F}}$ ist davon auszugehen, dass eine andere Position des Komplexes (hier das α -Proton des Pyridins) leichter deprotonierbar ist und die lithiierte Spezies sich dann zersetzt.

Die Unterschiede zwischen den Thiولاتen untereinander sind im Vergleich mit dem zu ersetzenden Fluoridkomplex deutlich geringer. Im IR lässt sich die CO-Schwingung im Fluoridkomplex $\mathbf{5}^{\text{F}}$ merklich leichter anregen ($23\text{-}30\text{ cm}^{-1}$) und auch die Phosphane treten

3.4 Elektronenreiche dppa-Komplexe

bei etwas geringeren Verschiebungen auf (1,8 bis 6,3 ppm) als in den Thiolaten. Ein Blick auf die Kristallstrukturen zeigt auch wie erwartet eine kurze W-F-Bindung. Interessanterweise ist aber in Relation zu den Thiolaten kein signifikanter Trans-Effekt auf das betroffene Tp-N-Atom zu verzeichnen, was einen Hinweis auf ähnliche Donorstärke der Liganden liefert. Dies bestätigt sich dann auch in den Redoxpotentialen für das W^{II}/W^{III} -Paar. Alle liegen in etwa um -0,2 bis -0,3 V, wobei das Fluorid mit -0,17 V sogar den höchsten Wert aufweist. Dieser in Bezug auf die IR-Spektren überraschende Befund ist auf die bessere Stabilisierung der positiven Ladung durch den stärker polarisierbaren Schwefel im Vergleich zum Fluorid zurückzuführen.

Für **5^{SPy}** konnte kein aussagekräftiges CV erhalten werden, siehe dafür auch die versuchte chemische Oxidation (Abbildung 15). **5^{SMe}** konnte auch nach mehreren Versuchen nicht in ausreichender Qualität kristallisiert werden, um eine publizierbare Kristallstruktur zu erhalten, die Identität konnte allerdings bestätigt werden. Auch von **5^{SPh}** konnte aufgrund der hohen Löslichkeit keine gute Kristallstruktur generiert werden, das zugehörige Selenid **5^{SPh}-PSePSe** hingegen kristallisiert ausgezeichnet (Abbildung 12) und sollte in den Bindungslängen um das Wolfram seiner Mutterverbindung recht ähnlich sein.

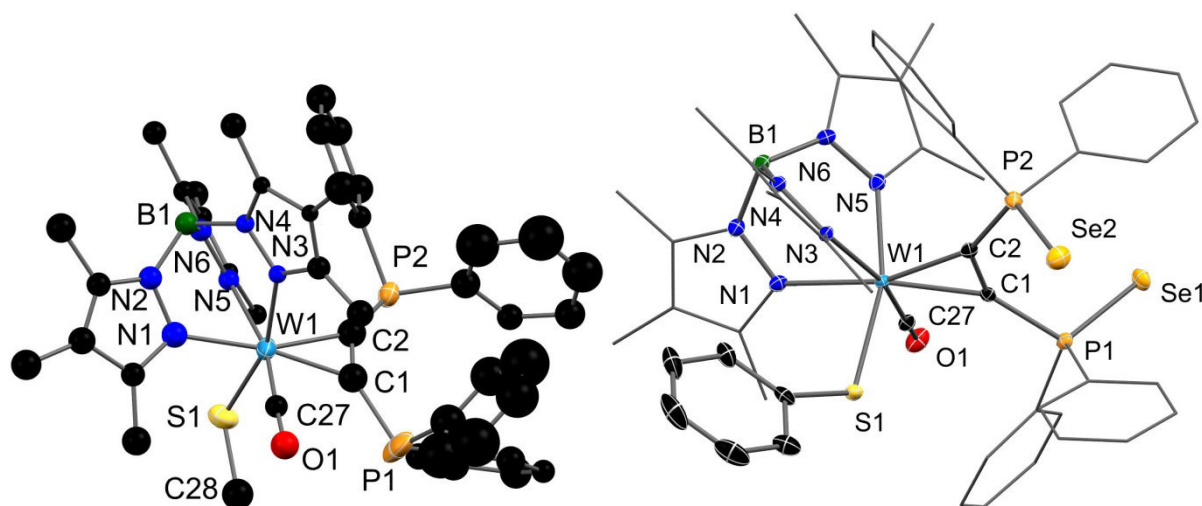


Abbildung 12. Nicht finalisierte Molekülstruktur von **5^{SMe}** (links) und Molekülstruktur von **5^{SPh}-PSePSe** (rechts) im Kristall. H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die vier thiolatsubstituierten dppa-Komplexe wurden dann für verschiedene Untersuchungen verwendet. Thiophenolat- und Thiomethanolat-Komplexe **5^{SPh}** und **5^{SMe}** (Abbildung 12) wurden als elektronenreiche Liganden für Sonogashira-Reaktionen

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

eingesetzt (Abschnitt 3.6), während die pyridinhaltigen Komplexe **5^{SPy}** und **5^{SCP_y}** bei der versuchten Einführung eines inerten Rückgrats für W^{III} (vgl. Abschnitt 3.1) Verwendung fanden. Die prinzipielle Idee für diesen Schritt ist in Schema 25 wiedergegeben.

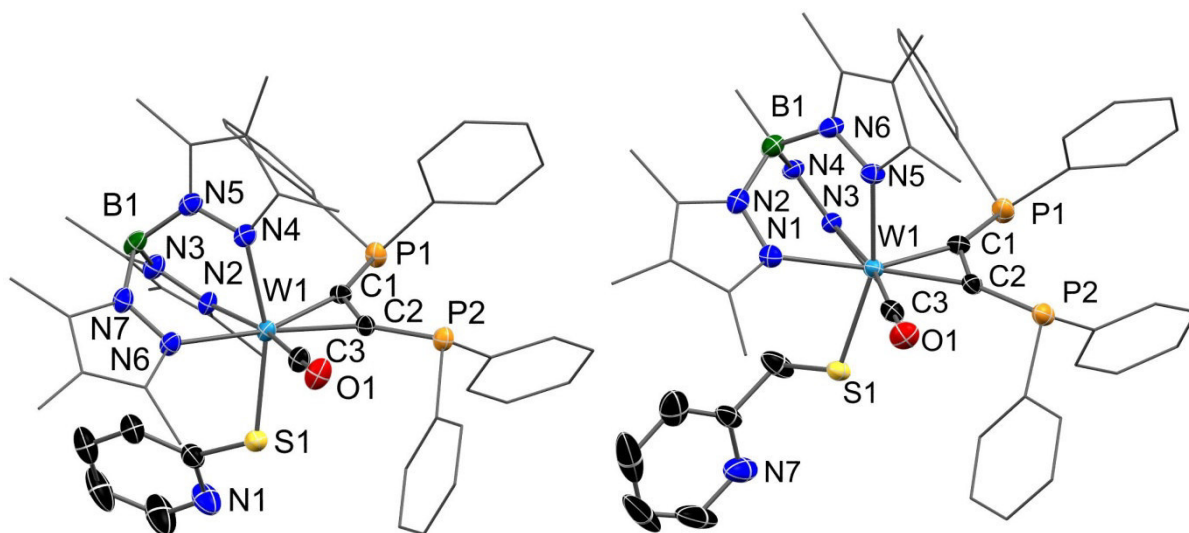
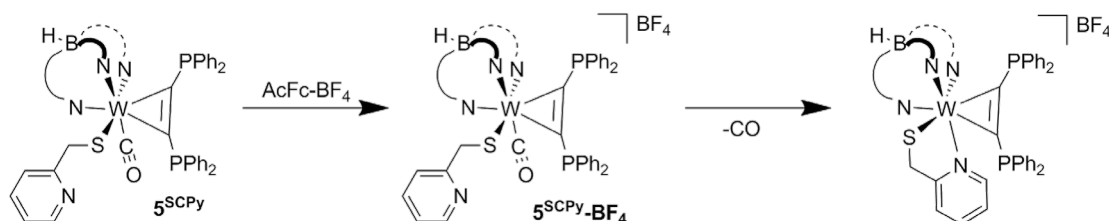


Abbildung 13. Molekülstruktur von **5^{SPy}** (links) und **5^{SCP_y}** (rechts) im Kristall. H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. **5^{SPy}** ist zu etwa 11 % P-oxidiert.

Schema 25. Geplante Verdrängung des Carbonylliganden an **5^{SCP_y}** durch internes Pyridin nach Oxidation.



Die Umsetzung von **5^{SCP_y}** mit AcFc-BF₄ führte zu einem für die oxidierten Spezies typischen IR-Spektrum (Abbildung 14, links) mit einer Wellenzahlverschiebung von 125 cm⁻¹. Wie bei anderen in dieser Schrift behandelten Thiolatkomplexen ist diese Veränderung etwas geringer (30-40 cm⁻¹) als bei den Halogenidkomplexen, was auf eine Delokalisierung von Ladungsdichte vom Schwefel auf das Metall hindeutet.

3.4 Elektronenreiche dppa-Komplexe

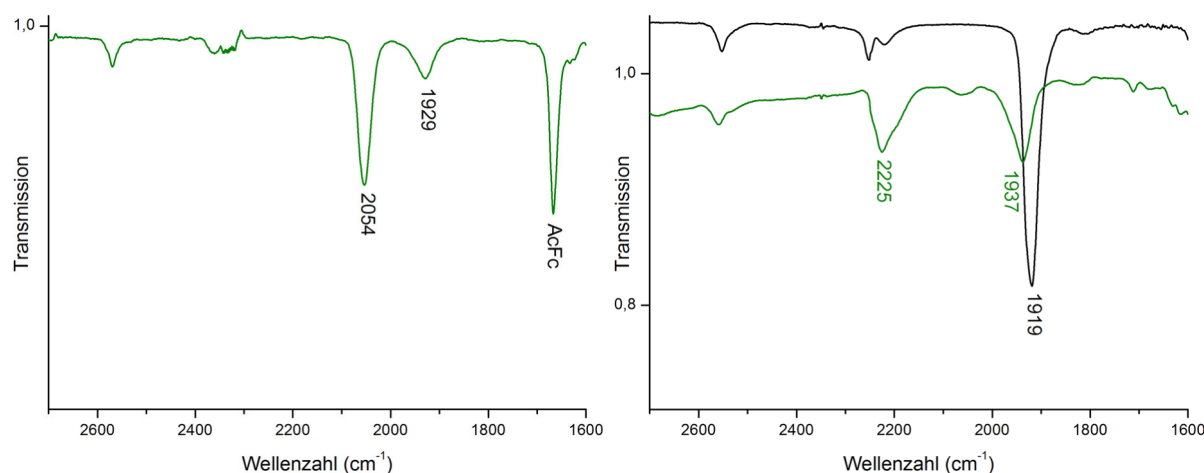


Abbildung 14. IR-Spektren von **5^{SCPy}-BF₄** (links) in DCM, **5^{SCPy}** (rechts, schwarz) und nach 8 h Bestrahlung (rechts, grün) in CDCl₃.

Ein merklicher Verlust des CO-Liganden war allerdings an **5^{SCPy}-BF₄** nicht zu beobachten, der Komplex reagiert über Nacht weitestgehend zum Edukt zurück. Es wurde daraufhin in Angriff genommen, an Stelle der Oxidation den Carbonylliganden durch Bestrahlung aus der Verbindung zu entfernen.^[160] Nach acht Stunden war tatsächlich CO-Verlust zu verzeichnen (Abbildung 14, rechts), dabei entsteht aber auch eine neue Carbonylbande etwas oberhalb jener der Ausgangsverbindung. Eine Untersuchung mit ³¹P-NMR-Spektroskopie lieferte eine Vielzahl von Signalen. Eine reine Verbindung konnte aus dem Ansatz nicht isoliert werden. Massenspektrometrische Untersuchungen ergaben neben kleinen Mengen P-oxidierten Eduktkomplexes vor allem eine Spezies, in welcher der CO-Ligand durch Chlorid, vermutlich aus dem Lösungsmittel, ersetzt wurde. Eine Verdrängung durch das interne Pyridin hat demnach nicht stattgefunden.

Auch der Pyridinthiolat-substituierte Komplex **5^{SPy}** wurde mit Oxidationsmittel versetzt. Während im CV nur ein irreversibles Signal zu verzeichnen war, fand nach Oxidation direkt ein Farbumschlag von grün zu gelb an Stelle des üblichen rot statt. Gleichzeitig war eine Verschiebung der CO-Bande um gerade einmal 21 cm⁻¹ zu verzeichnen, was nicht für eine W^{III}-Spezies spricht. Ein NMR der Verbindung zeigte keinen Paramagnetismus, wohl aber höhere Verschiebungen für die ³¹P-Resonanzen und ein merklich tieffeldverschobenes Pyridinsignal im Protonenspektrum.

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

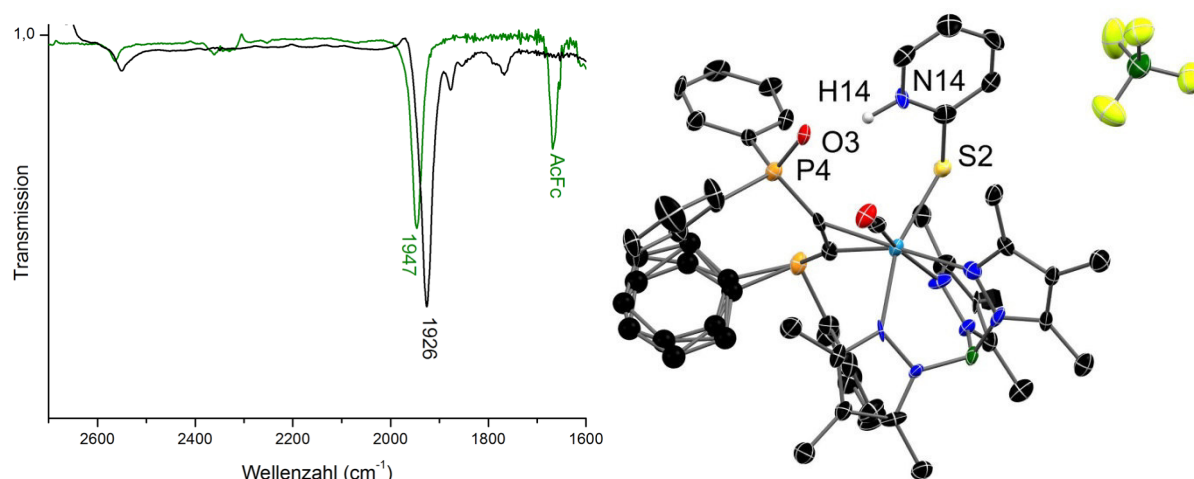


Abbildung 15. IR-Spektrum von **5^{SPy}** vor (schwarz) und nach (grün) Zugabe von AcFc-BF₄ und nicht finalisierte Strukturlösung des Reaktionsproduktes (rechts).

Vom Reaktionsprodukt konnten einige Kristalle erhalten werden, die zwar keine finalisierte Strukturlösung lieferten, wohl aber die Identität des Produktes als **5^{SPy}-PO•HBF₄** aufzeigten. In einem nicht geklärten Mechanismus kommt es nach Oxidation offenbar sehr schnell zu einer Reduktion der Verbindung, wobei Protonen freigesetzt werden. Diese reagieren mit der Brønsted-Base Pyridin und liefern eine kationische W^{II}-Verbindung, die das HBF₄-Addukt des Ausgangskomplexes darstellt. Während des Kristallisationsprozesses wurde offenbar eines der P-Atome oxidiert. Dies führt in der Struktur zu einer deutlichen Wasserstoffbrücke zwischen dem P-Oxid und der Pyridiniumeinheit mit einem O-N-Abstand von etwa 264 pm und dazwischen lokalisiertem Proton. Eine bereits vor der Oxidation stattfindende P-Oxidation kann angesichts des IR-Spektrums der Ausgangsverbindung (Abbildung 15) ausgeschlossen werden.

Um das Verhalten der Pyridinliganden bei Protonierung gezielt zu untersuchen, wurde der Monophosligand **4^{SCP}** gezielt mit HCl-Et₂O zur Reaktion gebracht, woraufhin eine Wellenzahlverschiebung um 20 cm⁻¹ zu beobachten war, was den Protonierungsvorgang in **5^{SPy}** nach Oxidation (+21 cm⁻¹) untermauert. Gleichzeitig zeigte sich die Instabilität des Liganden im protonierten Zustand, da nach einigen Stunden durch Verdrängung des protonierten Pyridin-2-Methylthiolatliganden durch Chlorid vor allen Dingen der Monophosphankomplex **4^{Cl}** isoliert werden konnte.

Da der ursprüngliche Zweck der Pyridinliganden nicht realisierbar war, sollten sie stattdessen zur Herstellung zweikerniger Komplexe eingesetzt werden. Da **5^{SCP}** im

3.4 Elektronenreiche dppa-Komplexe

Gegensatz zu **5^{SPy}** in merklich besseren Ausbeuten zur Verfügung steht, wurden die Untersuchungen mit diesem Komplex durchgeführt. Dahinter stand der Gedanke, dass der Pyridin-Stickstoff als zusätzliches Donoratom am zweiten Metallzentrum fungieren könnte. Dafür wurde zunächst versucht, den Monophosphankomplex **4^{SCPy}** mit $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ umzusetzen, um den COD-Liganden durch einen P- und einen N-Donor zu ersetzen. Tatsächlich zeigt sich im IR eine Erhöhung der CO-Anregungsenergie um 28 cm^{-1} , was für eine Palladium-Koordination nicht untypisch ist. Nach Kristallisation zeigte die Strukturlösung allerdings ein unerwartetes Produkt. An Stelle eines P,N-Donorliganden wurde der durch zwei Monophosphankomplexe abgesättigte, dreikernige Komplex mit Chlorid-Liganden $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})\text{Cl}(\text{HC}_2\text{PPh}_2)]_2\text{-PdCl}_2$ **9** erhalten. Eine plausible Erklärung für diesen Befund ergibt sich aus dem Vergleich mit dem Verhalten nach Protonierung. Ebenso wie bei jenem Vorgang verringert eine Koordination des Palladiums die Elektronenichte auf dem SCPy-Liganden und destabilisiert anscheinend die W-S-Bindung. Das durch die eingesetzte Palladiumverbindung, beziehungsweise im Falle der Protonierung mit HCl vorhandene Chlorid kann dann an W angreifen.

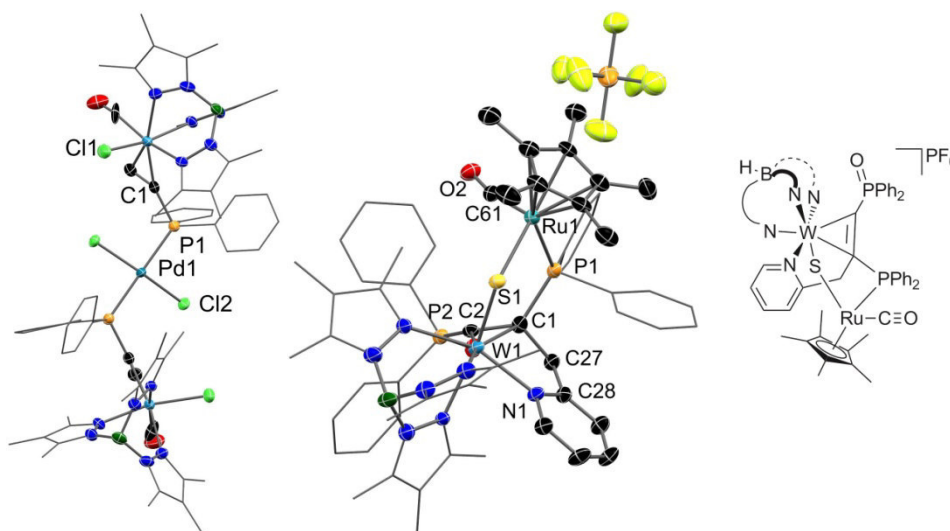


Abbildung 16. Molekülstrukturen von **9** (links), **10** (mittig) im Kristall und Strukturformel von **10** (rechts). H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Da der Versuch der Verwendung von **4^{SCPy}** als zweizähnigem Liganden nicht zum Erfolg führte, sollte der Einsatz des Diphosphans **5^{SCPy}** als dreizähniger Ligand geprüft werden. Dazu wurde der Vorläuferkomplex $[(\text{Cp}^*)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{-PF}_6$ zum Einsatz gebracht, der drei verdrängbare Acetonitril-Liganden aufweist. Aus der Reaktion konnten Kristalle von **10** erhalten werden, welche auf massive Umlagerungsvorgänge hindeuten. Das katalytisch aktive^[161] $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -Fragment ist offenbar in der Lage, die Spaltung diverser Bindungen im

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

Komplex zu vermitteln. So fungiert das S-Atom in der Ausgangsverbindung nun als verbrückendes Sulfid und der Rest des Methylpyridins ist eine Kupplung mit dem C1-Atom des Alkins eingegangen. Die ehemalige Alkinbindung weist mit einem C1-C2-Abstand von 145,2(8) pm nun eher den Charakter einer koordinierten Doppelbindung auf. Die W-C-Bindungen zeigen mit 220,6(6) für C1 und 195,9(6) pm für C2 ausgesprochen verschiedene Werte, wobei der Ausgangskomplex **5^{SCP}** W-Alkin-C-Abstände von 206,0(3) und 208,5(3) pm aufweist. Das Ruthenium ist neben dem Sulfid über ein P-Atom gebunden, wobei das zweite als Oxid in der Peripherie der Verbindung lokalisiert ist. Der Carbonylligand des Wolframs ist zum Ruthenium gewandert und zeigt eine für das Strukturmotiv zu erwartende Absorptionsbande im IR bei 1933 cm⁻¹.^[162]

Besonders interessant ist dabei, dass nun tatsächlich die Pyridingruppe als neutraler Donor an Stelle des CO ans Wolfram gebunden ist; die prinzipielle Idee aus Schema 25 ist also plausibel. Auch wenn die Versuche zur Einführung eines chelatartigen gemischt anionisch- neutralen Donors nicht zum Erfolg geführt haben, sollte das Thema aufbauend auf diesen Befunden weiter verfolgt werden.

Im Rahmen der Untersuchungen an Thiolatkomplexen und auch bei der Einführung von Cyanid (vgl. Abschnitt 3.3) konnten als Nebenprodukte Alkoholatkomplexe des Wolframs erhalten werden, deren Untersuchung zu interessanten Ergebnissen führte.

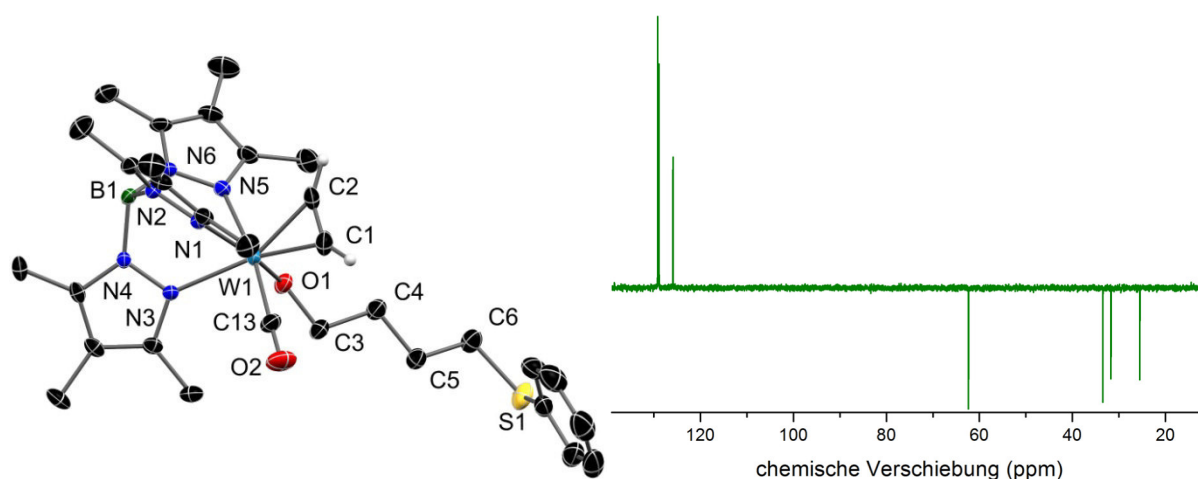


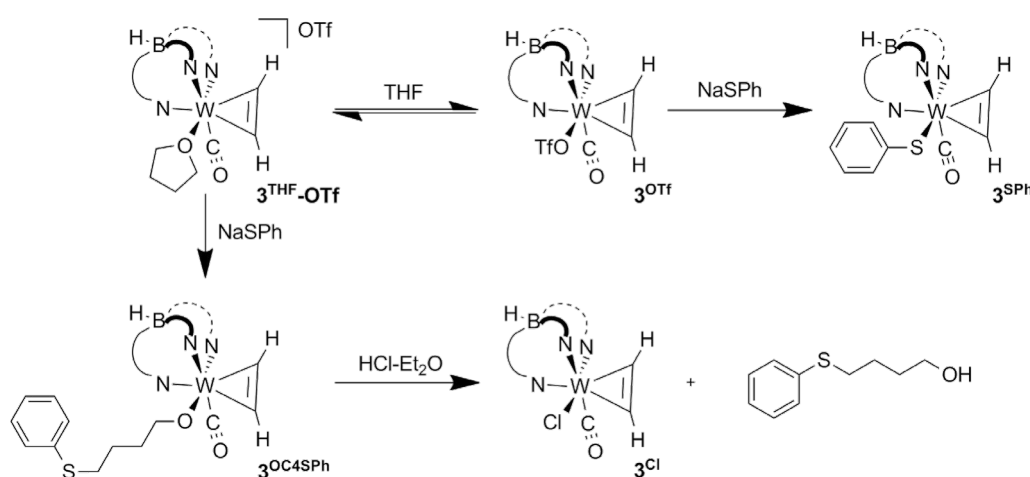
Abbildung 17. Molekülstruktur von **3OC4SPh** (links) im Kristall. Die meisten H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Rechts ist das ¹³C-DEPT-Spektrum des freigesetzten und isolierten 4-Phenylthio-1-butanols abgebildet.

3.4 Elektronenreiche dppa-Komplexe

Sowohl bei der Verwendung von Thiophenolat als auch beim Pyridin-2-thiolat bildet sich neben dem Zielkomplex in (Schema 24 ,Schritt (iv)) eine zweite Spezies, welche im Falle des Thiophenolats chromatographisch isoliert und im Rahmen der durch mich betreuten Bachelorarbeit von Hamann charakterisiert werden konnte.^[163]

Neben dem Angriff des Thiophenolats am Wolfram findet als Konkurrenzreaktion auch ein Angriff auf die 2-Position von THF statt (Schema 26). Eine solche Reaktion erfordert laut Literatur Lewis-Säure, wobei in der Vergangenheit zur gezielten Synthese der erhaltenen Verbindung 4-Phenylthio-1-butanol Silane^[164] und Borane^[165] zum Einsatz kamen. Auch andere Substrate wie Phosphane konnten mit koordiniertem THF zur Reaktion gebracht werden.^[166] Im hier vorliegenden Fall wird vermutlich das labile Triflat im Gleichgewicht mit dem entsprechenden, kationischen THF-Komplex stehen, wobei dieser im IR nicht nachweisbar ist oder nur eine geringe Abweichung von der Wellenzahl der Mutterverbindung zeigt. Die reproduzierbare Bildung von 13 % **3^{OC4SPh}** bei der Reaktion legt jedoch den Schluss nahe, dass das Gleichgewicht tatsächlich auftritt und die kationische Spezies folglich mit hoher Geschwindigkeit zum Alkoholatkomplex abreagiert. Das koordinierte 4-Phenylthio-1-butanolat lässt sich durch Protonen leicht abspalten, was auch die langfristige Instabilität der Verbindung gegen Luftfeuchtigkeit erklärt. Eine gezielte Umsetzung der Verbindung mit HCl-Et₂O setzt den Alkohol unter Bildung des Chloridkomplexes frei.

Schema 26 Reaktion von **3^{OTf}** mit Thiophenolat und Freisetzung von 4-Phenylthio-1-butanol.



3 Diphosphan-Alkinkomplexe

Bei der Umsetzung mit den aliphatischen Thiolaten ist die in Schema 26 gezeigte Nebenreaktion nicht zu beobachten, was vermutlich auf die erhöhten sterischen Ansprüche der Aromaten zurückzuführen ist, der einen Angriff in der Peripherie der Verbindung wahrscheinlicher macht. Die Aliphaten greifen stattdessen vollständig am Metall an. Es wäre für zukünftige Untersuchungen von Interesse, den Anteil der Reaktion mit THF durch sterisch anspruchsvollere Thiolate zu erhöhen.

Die Bildung der Verbindung 3^{OC4SPh} ist letztendlich als glücklicher Umstand zu verzeichnen, da sie die Untersuchung eines Alkoholatliganden am W^{II} ermöglicht. Die direkte Einführung eines solchen am Triflatkomplex 3^{OTf} durch Umsetzung mit Natriumphenolat war nicht erfolgreich, was angesichts der offenbar guten Donoreigenschaften von Alkoholaten überraschend ist. Im Gegensatz zum Komplex 3^{SPh} mit chemischen Verschiebungen für die Acetylenprotonen von 12,66 (*syn*) und 11,30 ppm (*anti*) und zeigt 3^{OC4SPh} Verschiebungen von 12,03 (*syn*) und 10,71 ppm (*anti*), was die geringsten Werte aller untersuchten Acetylenkomplexe darstellt. Auch die bereits in 3^{SPh} geringe Anregungsenergie für die CO-Valenzschwingung von 1902 cm^{-1} wird in 3^{OC4SPh} mit 1858 cm^{-1} deutlich unterschritten und liegt eher im typischen Bereich für anionische Komplexe. Ein Potential für das W^{II}/W^{III} -Redoxpaar von $-0,33\text{ V}$ spricht ebenfalls für einen hohen Elektronenreichtum am Metallzentrum.

Bei der elektrophilen Substitution zum Monophos-Komplex 4^{OC4SPh} reagiert 3^{OC4SPh} wie gewünscht, aber mit einer mäßigen Ausbeute von etwa 47 %. Nach Aufarbeitung sind allerdings etwa 15 % des Cl-substituierten Monophosliganden 4^{Cl} zu finden, was auf Reaktion von überschüssigem Chlorphosphan mit Wasser unter HCl-Freisetzung zurückzuführen ist. Trotzdem beweist dies die prinzipielle Anwendbarkeit der elektrophilen P-Einführung an Komplexen mit Alkoholatliganden.

Ein weiterer Alkoholatkomplex wurde ebenfalls erhalten, indem ein Nebenprodukt einer anderen Reaktion isoliert wurde. Bei der Generierung der Cyanidkomplexe $(3,4,5)^{CN}$ wird als Lösungsmittel Ethylpropionat (EtOPr) verwendet, welches zuvor über K_2CO_3 getrocknet wird. Mit Resten von Wasser kommt es dabei offenbar zur basischen Esterspaltung und der Freisetzung von Ethanolat. Dieses ist in der Lage, das Iodid aus dem im konkreten Beispiel eingesetzten Komplex 4^I zu verdrängen und führt zur in Abbildung 18 links dargestellten Verbindung.

3.4 Elektronenreiche dppa-Komplexe

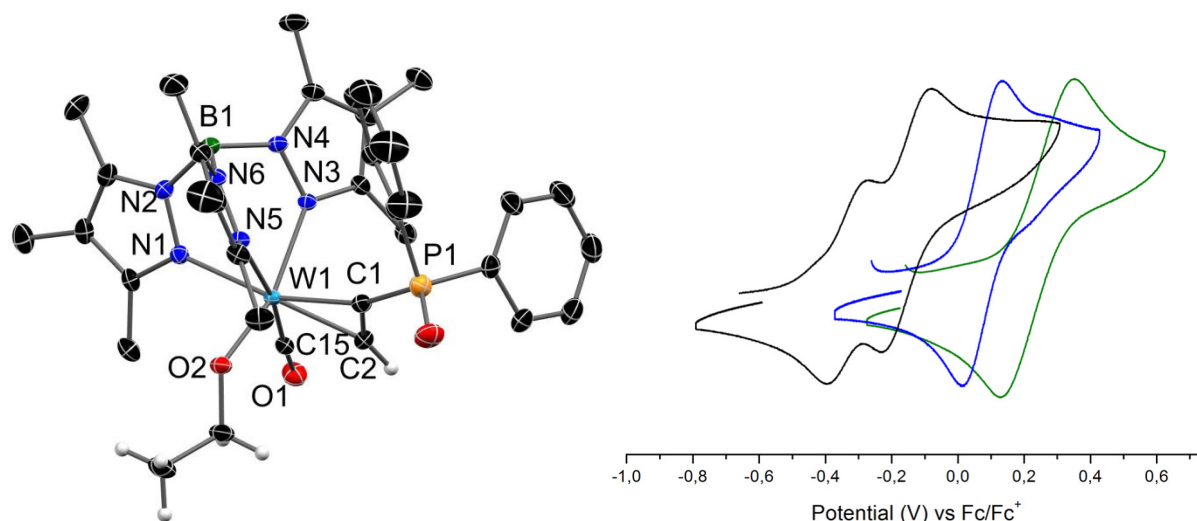


Abbildung 18. Molekülstruktur von **4^{OEt}** (links) im Kristall. Die meisten H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die Verbindung ist zu ca. 50 % P-oxidiert. Cyclovoltammogramme (rechts) des Gemisches von **4^{OEt}** und **4^{OEt}-PO** (schwarz) sowie zum Vergleich der analogen Br-Komplexe **4^{Br}** (blau) und **4^{Br}-PO** (grün).

Auch hier zeigt sich der besonders elektronenreiche Charakter des Metalls aufgrund des Alkoholatliganden. Da das P-Atom der Verbindung schnell an Luft oxidiert wird, konnte lediglich ein Gemisch von **4^{OEt}** und **4^{OEt}-PO** im CV vermessen werden, wobei **4^{OEt}** ein W^{II}/W^{III} -Potential von -0,32 V aufweist, während sein P-Oxid bei um 0,17 V höherem Potential oxidiert wird. Die analogen Bromidverbindungen werden bei +0,07 und +0,25 V oxidiert, zeigen also das gleiche Verhältnis zu einander, nur bei deutlich höheren Potentialen. Gleichzeitig ist die $W-N_{trans\ X}$ -Bindung im Ethanolatkomplex mit 223,4(2) pm im Vergleich zum Bromid mit 219,6(5) pm deutlich aufgeweitet.

Das zweifache, zufällige Auftreten dieser Alkoholat-Wolfram-Verbindungen zeigt, dass Alkoholatkomplexe zukünftig ein ergiebiges Thema darstellen könnten. Die Liganden sollten für die Herstellung größerer Mengen jedoch so gewählt werden, dass sie direkt mit dem Triflatkomplex **3^{OTf}** mit guter Ausbeute reagieren und gegen Protonen-Angriff möglichst geschützt sind.

3.5. Trends in Abhängigkeit des X-Liganden

Mit der Vielzahl hergestellter und untersuchter dppa-Komplexe können an dieser Stelle die Effekte aufgezeigt werden, die sich durch die verschiedenen X-Liganden ergeben.

Wie von ALLEN^[167] und kürzlich BECKMANN^[168] gezeigt, lässt sich die Basizität eines Phosphans durch seine Kopplungskonstanten zum ⁷⁷Se-Kern ($S = 1/2$, natürliche Häufigkeit 7,6 %) im ³¹P-Spektrum des entsprechenden P-Selenids abschätzen. Diese Verbindungen lassen sich für die meisten Phosphane recht einfach generieren, indem eine kleine Probe der Verbindung für etwa einen Tag mit elementarem Selen in Toluol gerührt wird. Auf diese Weise wurden die entsprechenden Selenide von **5^{Br}** und **6** (Bromid-dppa-Komplexe mit Carbonyl- und Oxoligand) und dem elektronenarmen Cyanidkomplex **5^{CN}** hergestellt. Die elektronenreichen Thiolatkomplexe **5^{SR}** zeigten nach der Reaktion keine Auswertbarkeit, da es im NMR für alle hergestellten P-Chalkogenide zu Verbreiterungen kam. Auch das Triflat **5^{OTf}** zeigte nur Nebenreaktionen. Zum Vergleich wurden auch freies dppa und PPh₃ in die Selenide überführt. Des Weiteren wurde der mit auf einer Seite mit ⁱPr-Substituenten ausgestatte Diphosphanligand [(Tp*)W(CO)(Br)(ⁱPr₂PC₂PPh₂)] **11** umgesetzt und in der Vergangenheit bereits durch THIEM^[169] der Bis-isopropylsubstituierte Phosphan-Alkinkomplex.

Tabelle 8. Kopplungen ([Hz], ³¹P⁷⁷Se) in verschiedenen Phosphanen und Alkinkomplexen. *Werte aus der Masterarbeit von THIEM.

Verbindung	¹ J _{PSe} <i>syn</i>	¹ J _{PSe} <i>anti</i>	pK _B <i>syn</i>	pK _B <i>anti</i>	pK _B Ø
PPh ₃	730,12		11,07		
dppa	775,45		17,03		
[(Tp*)W(CO)(Br)(Ph ₂ PC ₂ PPh ₂)] 5^{Br}	769,9	764,7	16,30	15,62	15,96
[(Tp*)W(O)(Br)(Ph ₂ PC ₂ PPh ₂)] 6	767,3	756,9	15,96	14,59	15,28
[(Tp*)W(CO)(Br)(ⁱ Pr ₂ PC ₂ PPh ₂)] 11	736,8	752,0	11,95	13,95	12,95
[(Tp*)W(CO)(Br)(ⁱ Pr ₂ PC ₂ P ⁱ Pr ₂)] *	697,1	691,9	6,72	6,04	6,38
[(Tp*)W(CO)(CN)(Ph ₂ PC ₂ PPh ₂)] 5^{CN}	771,8	761,7	16,55	15,22	15,89

Die Validität der Methode wurde zunächst bestätigt, indem für den pK_B-Wert von Triphenylphosphan (11,07) ein mit der Literatur (11,27^[170]) recht gut übereinstimmender Wert erhalten wurde. Freies dppa ist dahingegen deutlich weniger basisch, was auf die π-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Phosphans und den π*-

3.5. Trends in Abhängigkeit des X-Liganden

Orbitalen der Dreifachbindung zurückzuführen ist.^[171] Da diese Wechselwirkung durch Koordinierung und die damit einhergehende Abwinkelung der Substituenten gestört wird, sinkt der pK_B -Wert, sobald das dppa ans Metall gebracht wird. Dabei zeigt das dem elektronenreichen Tp^* -Liganden abgewandte Phosphan (*syn* CO) jeweils eine um etwa eine Größenordnung niedrigere Basenkonstante als das andere. Merkwürdig ist, dass die Ligandensphäre des Wolframs nur einen kleinen Einfluss hat. Zwar hinterlässt der Oxo-Ligand im W^{IV} -Komplex **6** das Phosphan etwas basischer als die Carbonyl- W^{II} -Verbindung **5^{Br}** (siehe auch Abschnitt 3.2), der Effekt von Veränderungen an den organischen P-Substituenten relativiert diesen Einfluss aber sehr. Auch der elektronenarme dppa-Komplex mit Cyanidliganden **5^{CN}** zeigt zwar im Vergleich zum Bromid eine höhere Anisotropie, aber am Ende eine sehr vergleichbare mittlere Basizität. Am gemischten PPh_2 , iPr -substituierten Phosphan **11** zeigte sich bei der IR-Verfolgung sehr deutlich, dass das iPr -substituierte Phosphan merklich schneller reagiert, während bei den anderen Versuchen mit dieser Methode keine einfach selenierte Spezies aufgelöst wurde. Besonders stark äußert sich der elektronenreiche Charakter des Isopropylrestes am durch THIEM diskutierten Komplex mit iPr -Resten an beiden P-Funktionen.

Trotz des geringen Einflusses des X-Liganden auf die Basenstärke zeigen sich andere Trends, die sehr wohl auf einen starken Einfluss dieser Substitutionsreaktionen hindeuten. Bis auf das mit dem Pyridin-2-thiolat-Liganden ausgestattete Diphosphan **5^{SPy}** konnten für alle Vertreter dieser Verbindungsklasse reversible W^{II}/W^{III} -Signale in der CV gefunden werden.

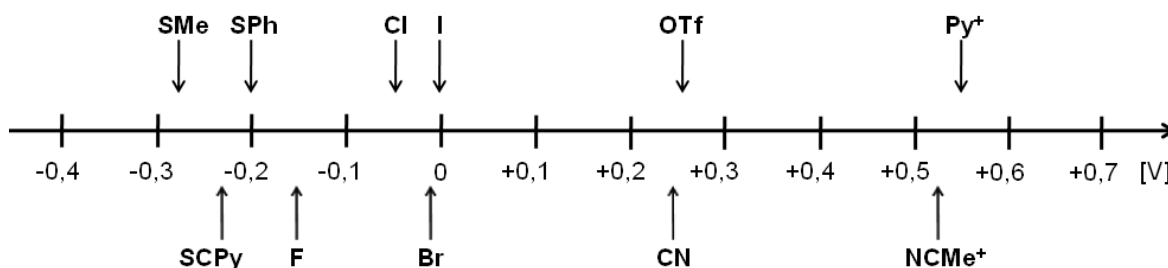


Abbildung 19. Graphische Darstellung der Potentiale für die W^{II}/W^{III} -Oxidation der dppa-Komplexliganden mit variierendem X-Liganden.

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

Klar ersichtlich ist die oben diskutierte Gruppierung der Liganden. Die elektronenreichen Komplexe (Thiolate und Fluorid) sind bei den niedrigsten Potentialen zu finden. Die Komplexe mit klassischen Halogeniden finden sich in der Nähe des Fc/Fc^+ -Paars wieder, woraufhin eine Lücke von etwa 0,25 V zu den elektronenarmen Pseudohalogenidkomplexen auftritt. Eine noch etwas größere Lücke ist dann zu den mit Realladung versehenen Verbindungen mit neutralen N-Donoren zu finden, welche die höchsten beobachteten Potentiale aufweisen. Letztendlich ist es gelungen, dppa-Komplexe des Wolframs mit einem ligandenabhängigen Redoxfenster von 0,83 V zu generieren. Dies hat auch auf andere typische, analytisch untersuchbare Parameter deutliche Einflüsse.

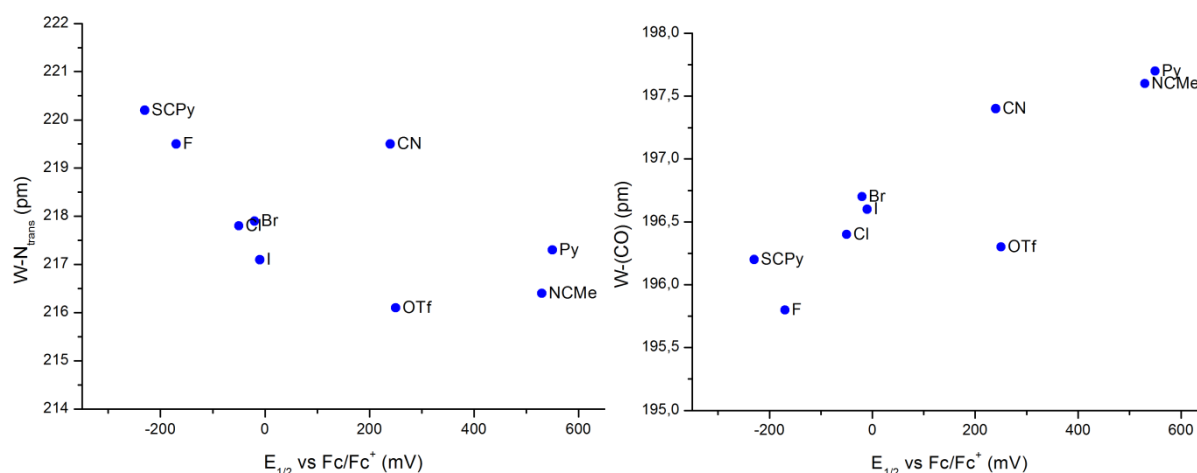


Abbildung 20. Abhängigkeit der $\text{W-N}_{\text{trans X}}$ Bindungslänge (links) und der W-CO Bindungslänge (rechts) vom Redoxpotential. Komplexe **5^{SPH}** und **5^{SMe}** konnten nicht in für belastbare Daten ausreichender Qualität kristallisiert werden.

Den markantesten Einfluss hat die Wahl des X-Liganden auf die Bindung des Wolframs zum transständigen Stickstoff des Tp^* -Liganden. Es ist deutlich zu beobachten, dass dieser Abstand mit der σ -Donorfähigkeit des jeweiligen Liganden zusammenhängt. Dies bedeutet insbesondere, dass der π -Akzeptor Cyanid in der Auftragung heraussticht, da er dem Metall Elektronendichte entzieht aber gleichzeitig als guter σ -Donor einen vergleichsweise hohen Abstand von W zum transständigen Tp^* -N-Atom hervorruft. Auch dass die Pyridin- und Acetonitril-Liganden im Bereich des Iodids angesiedelt sind, zeigt, dass ihre gute σ -Donorfähigkeit und die Realladung der Komplexe miteinander konkurrieren.

3.5. Trends in Abhängigkeit des X-Liganden

Die Bindung des Wolframs zum C-Atom des Carbonyls ist besser zur Abschätzung der Metall-Carbonyl-Wechselwirkung geeignet als die CO-Bindung selber, da dank des Schweratoms geringere Fehlerbereiche in der Strukturlösung auftreten.^[172] Der Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Atomabstand ist hier etwas geradliniger als beim trans-Effekt. Da eine kürzere W-C-Bindung auf eine starke Rückbindung in das π^* -Orbital des Carbonyls hindeutet, zeigt sich dieser Effekt bei den elektronenreichen Liganden. Auch hier weisen Cyanid- und Triflatkomplexe trotz fast identischer Redoxpotentiale einen merklichen Unterschied auf. Die Begründung ergibt sich aus dem Fakt, dass mit dem Cyanid ein zweiter π -Akzeptor vorliegt. Der Effekt einer Realladung auf dem System ist aber noch stärker, was sich an den beiden kationischen Komplexen äußert.

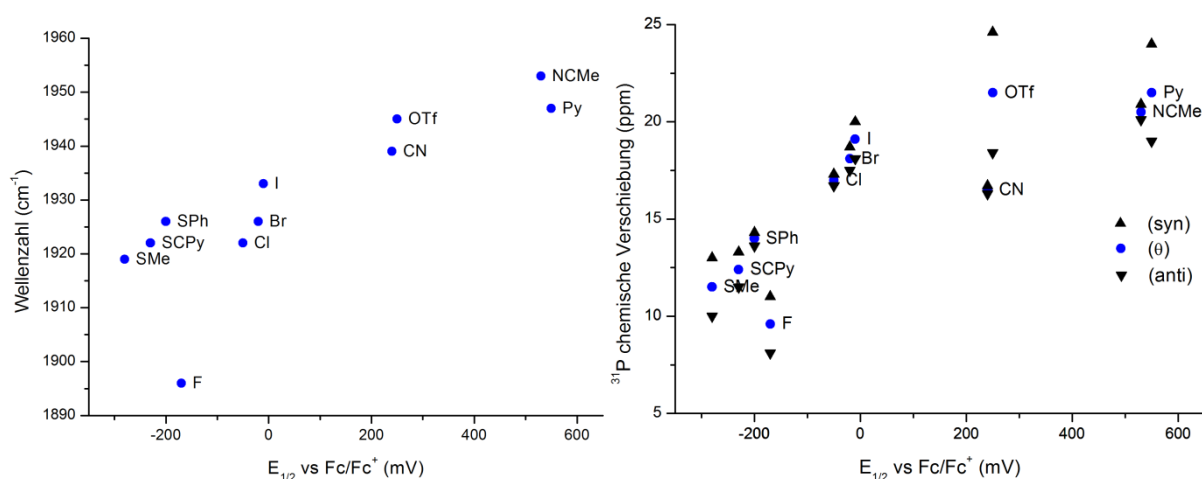


Abbildung 21. Abhängigkeit der Anregungsenergie der CO-Schwingung (links) und der ^{31}P -Resonanzen (rechts) vom Redoxpotential. Die Deskriptoren *syn* und *anti* geben die relative Lage des jeweiligen P-Atoms zum Tp^* -Liganden an.

Auch spektroskopische Eigenschaften des Systems zeigen bemerkenswerte Zusammenhänge mit dem Redoxpotential. Die zur Anregung der CO-Valenzschwingung benötigte Energie ist ein klarer Indikator für den Elektronenreichtum am Metall. Als solcher steigt ihr Wert von knapp 1920 cm^{-1} für die Thiolate bis auf über 1950 cm^{-1} für den kationischen Acetonitrilkomplex. Einzig das Fluorid fällt aus der Reihe deutlich heraus, seine Bindungssituation unterscheidet sich aber auch wie oben beschrieben von allen anderen betrachteten Liganden.^[136]

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Phosphane zeigen mit abnehmendem Elektronenreichtum des Metalls eher eine Hochfeldverschiebung. Der Trend flacht bei

hohen Potentialen aber merklich ab, sodass selbst die kationischen Verbindungen noch Werte nur knapp über jenen der Halogenide zeigen. Da die Beeinflussung der P-Atome größtenteils mit der Bindungssituation des Alkins zum Metall zusammenhängen sollte, kann diese augenscheinlich einiges der Abhängigkeit vom X-Liganden abfangen. Neben den mittleren Verschiebungen zeigt sich aber auch, dass die Anisotropie in den dppa-Komplexen ausgesprochen unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Während sterisch anspruchslose oder in ihrer Bewegung gehemmte X-Liganden (SPh, Halogenide, CN, MeCN) die beiden P-Atome bei ähnlichen Verschiebungen in Resonanz treten lassen, sorgen bewegliche (SMe) und sterisch anspruchsvolle (OTf, Py) Liganden ebenso wie das wiederum aus der Reihe fallende Fluorid für große Unterschiede. Dass dies tatsächlich vor allem auf die Sterik zurückzuführen ist, zeigt sich insbesondere beim Blick auf die klassischen Halogenide. Alle drei führen zu insgesamt geringer Anisotropie, die aber mit steigendem Ionenradius des Halogenids zunimmt.

3.6 Einsatz der Diphosphanliganden in der Katalyse

Da in den vorangegangenen Abschnitten die Gemeinsamkeiten und Unterschiede einer Reihe verschiedener Diphosphankomplexe festgestellt werden konnten, bietet es sich an, die prinzipielle Verwendbarkeit und vor allen Dingen den Einfluss der X-Liganden auf das Verhalten in klassischen Katalysen zu untersuchen. Mit dem Rh(COD)-Komplex des bromidsubstituierten Diphosphans **5^{Br}** wurden Hydrierungsversuche unternommen. Für die Untersuchung des X-Einflusses auf die katalytische Aktivität wurde die Sonogashira-Reaktion als Modellkatalyse genutzt. Die für leicht NMR-auswertbare Ansätze benötigten ca. 400-450 mg der PdCl₂-Komplexe lassen sich hier problemlos nahezu quantitativ aus den freien Diphosphanliganden generieren und sind hochgradig stabile Verbindungen, was gegenüber den instabileren Rh-Komplexen einen Vorteil darstellt.

3.6.1 Hydrierungsversuche

Aus dem bromidsubstituierten Diphosphanliganden **5^{Br}** lässt sich durch Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{-BF}_4$ in moderaten Ausbeuten (62 %) innerhalb weniger Minuten der W-Rh-Zweikerner **12** generieren. Das am Rhodium verbleibende COD-Molekül scheint merklich fester gebunden zu sein als das durch **5^{Br}** verdrängte, da auch ein mehrstündiges Erhitzen mit einem weiteren Äquivalent des Wolframkomplexes nicht zum W_2Rh -Dreikerner führt. **12** hat eine im Vergleich zum freien Liganden um 27 cm^{-1} erhöhte Anregungsenergie für die CO-Schwingung und zeigt neben der Tieffeldverschiebung die typische Aufspaltung der Phosphan-Signale im NMR durch Kopplung zum ^{103}Rh -Kern ($S = -1/2$, natürliche Häufigkeit 100 %). Die Kopplungskonstante beträgt dabei $^1J_{\text{PRh}} = 161,3\text{ Hz}$ beziehungsweise $156,1\text{ Hz}$, während die Kopplung der P-Kerne zueinander $^2J_{\text{PP}} = 10,4\text{ Hz}$ beträgt.

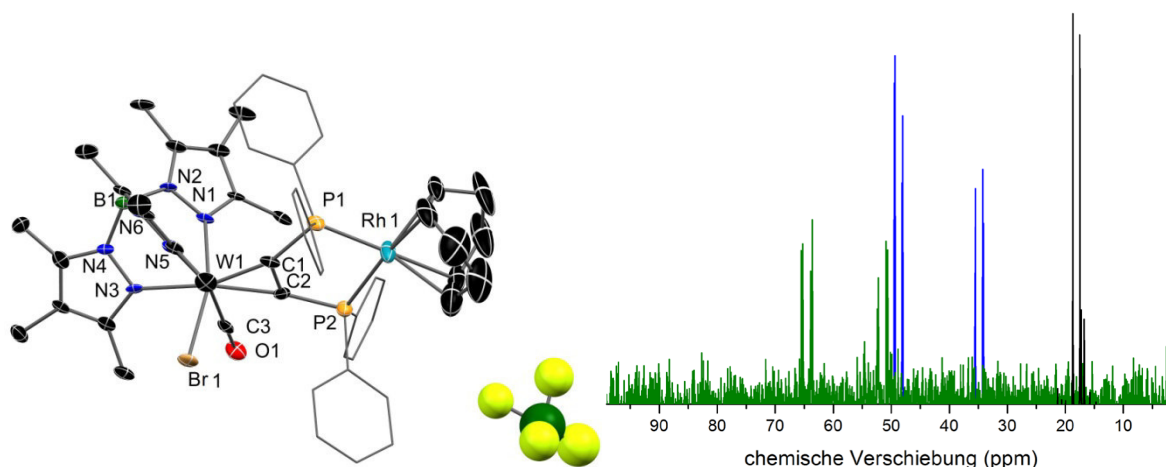


Abbildung 22. Nicht finalisierbare Molekülstruktur von **12** im Kristall (links) und ^{31}P -NMR-Spektren (rechts) des Einkerners **5^{Br}** (schwarz), des Rh-Zweikerners **12** (blau) und nach erfolgter Hydrierung von Cyclohexadien (grün).

Um zunächst zu überprüfen, ob **12** mit Wasserstoff zur Reaktion gebracht werden kann, wurde letzterer in eine Lösung des Komplexes bei einer Atmosphäre Druck eingeleitet. Nach einigen Minuten war eine leichte Verschiebung der CO-Schwingung zu bemerken ($+3\text{ cm}^{-1}$) und nach Entfernen des Lösungsmittels im NMR kein ans Rhodium gebundenes COD. Gleichzeitig verschieben sich die ^{31}P -Resonanzen um 21 bzw. 15 ppm. Beides spricht dafür, dass der Komplex **12** tatsächlich durch Hydrierung das COD als Cyclooctan verliert und nun wohl als Rh^{I} -Solvenskomplex vorliegt.

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

Anhand dieser Ergebnisse wurde in der Folge in Kooperation mit dem Leibniz Institut für Katalyse unter 1 %iger Katalysatorbeladung Cyclohexadien für 3 h mit 45 bar Wasserstoff umgesetzt. Cyclohexadien stellt in Hydrierungsversuchen ein Benchmark-System dar. Die zurückerhaltene Lösung zeigt eine Verschiebung der CO-Schwingung um 7 cm^{-1} und einen merklich veränderten CH-Schwingungsbereich im IR.

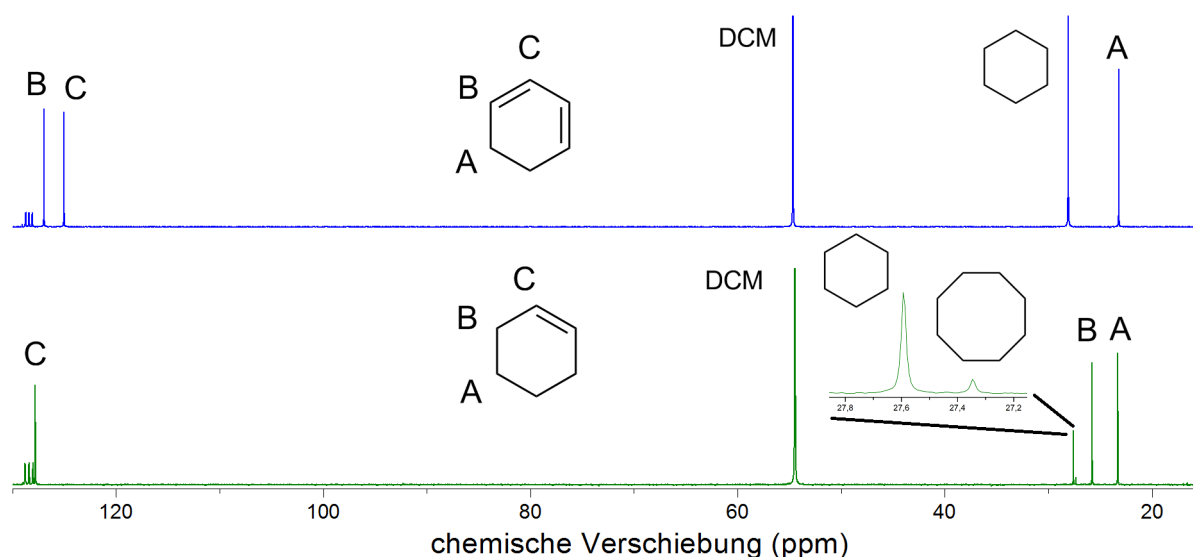


Abbildung 23. ^{13}C -NMR-Spektrum nach Hydrierung (unten, grün) und zum Vergleich ^{13}C -Spektrum äquimolarer Mengen Cyclohexadiens und Cyclohexans (oben, blau).

Aus den ^{13}C -NMR-Spektren nach der Hydrierung wird deutlich, dass das eingesetzte Cyclohexadien vollständig zu Cyclohexen umgesetzt wurde. Dass dieser Schritt nahezu quantitativ abläuft, während die zweite Hydrierung merklich langsamer verläuft, wurde auch von SCHROCK beschrieben.^[173] Dieses Verhalten ist vermutlich auf die höhere Koordinationsbereitschaft des Systems mit zwei Doppelbindungen im Vergleich zur einfachen zurückzuführen. Nichtsdestotrotz ist auch Cyclohexan^[174] (etwa $1/6$ der Gesamtmenge) im Produktgemisch zu finden. Der Versuch, einen Substrat- oder Wasserstoffkomplex des Rhodiums zu kristallisieren, scheiterte. Nur das freie **5^{Br}-POPO** konnte nach einiger Zeit im NMR nachgewiesen werden, während die Abscheidung eines unlöslichen, orangen Rückstandes zu beobachten war. Die aktive Spezies ist also recht labil. Hydrierungen mit W-Rh-Zweikernern sind zusammenfassend möglich und das verwendete System zeigt in ersten Versuchen etwa das gleiche Verhalten wie die literaturbekannten Systeme.

3.6.2 Sonogashira-Reaktion

Bei der Sonogashira-Reaktion kommen die Palladiumdichlorid-Komplexe verschiedenster Phosphane zum Einsatz. Die Generierung solcher verläuft an den Diphosphan-Komplexliganden **5^X** mit nahezu quantitativer Ausbeute nach kurzen Reaktionszeiten mit leicht unterstöchiometrischen Mengen an [(COD)PdCl₂] in DCM und darauf folgender Fällung mit Et₂O, wobei freigesetztes COD und überschüssiges **5^X** in Lösung verbleiben.

Durch die Koordination des Palladiums verschiebt sich die CO-Bande der Diphosphanliganden je nach X-Ligand um etwa 20-35 cm⁻¹, was darauf hindeutet, dass die verringerte Elektronendichte an den Phosphanen über das Alkin zum Teil durch das Wolfram ausgeglichen werden kann. Dabei zeigen die Thiolate und der Cyanidkomplex kleinere Veränderungen als die Halogenide, vermutlich da erstere ähnlich wie bei der Oxidation einen Teil des Ladungsverlustes abfangen und letzterer zwei π-Akzeptorliganden aufweist, auf die sich der Effekt verteilt (+4 cm⁻¹ für die C-N-Schwingung). Gleichzeitig verschieben sich die ³¹P-Resonanzen durch die Koordination um etwa 38 (*syn*) und 33 ppm (*anti*).

Tabelle 9. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -Winkel [°] in den Diphosphanen **5^{Br}** und **5^{CN}** sowie ihren Palladiumkomplexen.

	5^{Br}	(5^{Br})PdCl₂	5^{CN}	(5^{CN})PdCl₂
W-C _{syn}	206,2(2)	204,3(2)	207,1(5)	205,7(3)
W-C _{anti}	204,1(2)	203,5(3)	203,2(5)	202,0(3)
Ø P-Pd	-	224,4(7)	-	224,5(1)
Ø P-Cl	-	233,6(1)	-	234,3(2)
W-N _{trans Alkin}	223,5(2)	221,8(2)	222,4(4)	221,5(3)
W-CO	196,7(2)	198,8(3)	197,3(6)	200,0(3)
CCP _{syn}	135,2(1)	119,1(2)	139,7(9)	119,1(3)
CCP _{anti}	134,5(1)	118,2(2)	133,8(12)	120,2(2)
PPdP	-	87,8(1)	-	88,8(1)
Ø PPdCl	-	89,4(1)	-	88,9(1)
ClPdCl	-	93,4(1)	-	93,3(1)

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

Die Pd(II)-Komplexe **(5^{Br})PdCl₂** und **(5^{CN})PdCl₂** konnten strukturell charakterisiert werden (Abbildung 24). Sie zeigen generell ein normal quadratisch-planar koordiniertes Palladium sowie den gewünschten Bindungsmodus (μ - η^2 -C,C'- κ^2 -P,P'-Brücke). Die Einführung des zweiten Metalls bringt eine leichte Verkürzung des W-Alkin-Abstands und des trans-ständigen W-N-Abstandes mit sich (Tabelle 9), was beides auf den Übertrag von Elektronendichte vom Brückenliganden auf das Palladium erklärt werden kann. Die Bindung des Wolframs zum Carbonyl weitet sich etwas auf, was angesichts der merklich erhöhten Anregungsenergien für die C-O-Schwingung auch zu erwarten ist. Geometrisch bewirkt die Einführung des Palladiumchlorids eine verstärkte Abwinklung der Donoratome vom Alkin, wobei die Palladiumkomplexe einander ähnlicher sind als die Einkerner, aus welchen sie hergestellt wurden. Dies liegt an der durch Pd^{II} bevorzugten quadratisch planaren Koordinationsumgebung, welche angesichts der Winkelsummen von genau 360 ° durch die Diphosliganden gewährleistet werden kann. Der Winkel zwischen den beiden Chloriden ist dabei etwas größer als jener zwischen den Phosphanen, vermutlich aufgrund simpler elektrostatischer Abstoßung der Anionen.

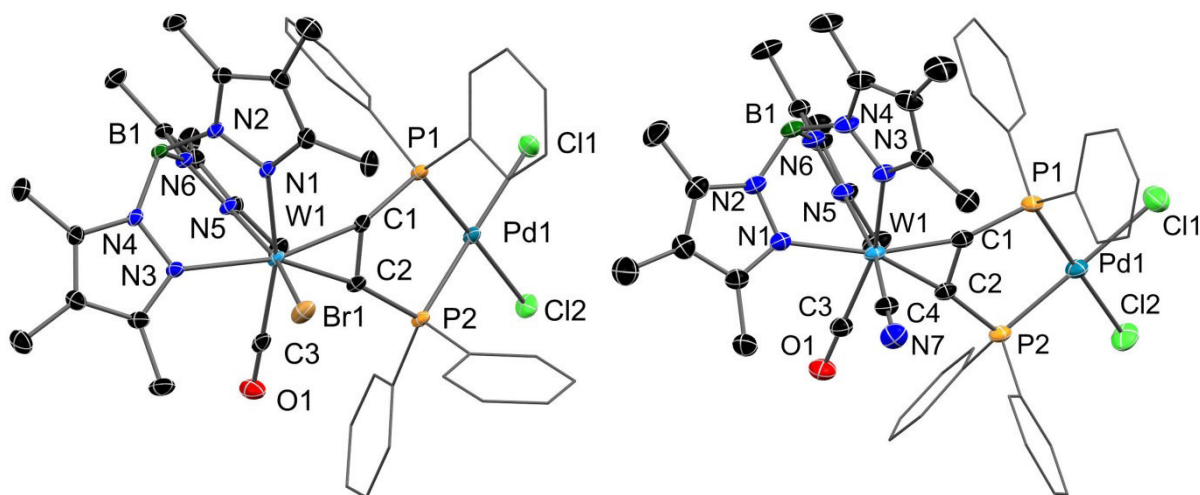


Abbildung 24. Molekülstrukturen von **(5^{Br})PdCl₂** im Kristall (links) und **(5^{CN})PdCl₂** (rechts). H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die grünen (elektronenreiche Komplexe) bis orangen (elektronenarme Komplexe) Pulver wurden dann unter typischen Bedingungen in der Katalyse eingesetzt. Um die mögliche Substratbreite für die systematischen Versuche abzuschätzen, wurden unter Verwendung der PdCl₂-Komplexe von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) und **5^{Br}** zunächst drei Kombinationen von Substraten miteinander umgesetzt. Das langkettige

3.6 Einsatz der Diphosphanliganden in der Katalyse

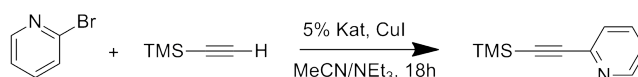
1-Hexin wurde so mit dem kleineren TMS-Acetylen verglichen, während als organische Bromide das sterisch anspruchsvolle *t*-Butyl-Bromid und das mit N-Donor-Funktion versehene 1-Brom-Pyridin zum Einsatz kamen (Tabelle 10).

Tabelle 10. Untersuchungen zu geeigneten Substraten in der Sonogashira-Reaktion unter Verwendung von (dppf)PdCl₂ und (5^{Br})PdCl₂ mit 5 % Katalysator.

Ligand	Substrat 1	Substrat 2	Ausbeute (%)
dppf	^t BuBr	TMS-C ₂ -H	3
5 ^{Br}	^t BuBr	TMS-C ₂ -H	0
dppf	PyBr	Bu-C ₂ -H	97
5 ^{Br}	PyBr	Bu-C ₂ -H	41
dppf	PyBr	TMS-C ₂ -H	93
5 ^{Br}	PyBr	TMS-C ₂ -H	40

Auffällig sind direkt die schlechten Ausbeuten unter Verwendung des sterisch anspruchsvollen Bromids. Unter Verwendung von dppf konnten nur geringe Mengen der Zielverbindung erhalten werden, beim dppa-Komplex keine nachweisbare Produktbildung. Die unter den gegebenen basischen Bedingungen vermutlich auftretende Eliminierung von HBr vom tertiären Alkylbromid läuft also merklich schneller ab als die gewünschte Sonogashira-Reaktion. Die Kettenlänge der nicht-terminalen Alkinposition hingegen scheint keinen großen Einfluss auf das Verhalten in der Reaktion zu haben, da sowohl 1-Hexin als auch TMS-Acetylen vom dppf-Komplex in sehr guten und vom dppa-Komplex in moderaten Ausbeuten umgesetzt werden. Die Donorfunktion des Pyridins scheint in der Katalyse nicht zu Problemen zu führen.

Schema 27. Mit den (5^X)PdCl₂-Komplexen katalysierte Sonogashira-Reaktion.



Die Wahl des eingehender zu untersuchenden Systems fiel dann auf die Kupplung von 1-Br-Pyridin mit TMS-Acetylen, da das Produkt für andere Untersuchungen im Arbeitskreis verwendet werden konnte. In der Literatur kam für die Reaktion in der Vergangenheit nur Triphenylphosphan als Ligand zum Einsatz.^[175]

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

Für alle im Folgenden beschriebenen Versuche wurden die Ausgangsstoffe in einem Gemisch aus MeCN und NEt₃ (5:1) für 18 h zur Reaktion gebracht. Nach einer wässrigen Aufarbeitung mit Ammoniumchlorid wurde die Ausbeute aus dem Rohprodukt mittels ¹H-NMR (Standard CH₂Br₂) bestimmt. Dabei wurden die Signale der TMS-Protonen und des am weitesten tieffeldverschobenen Pyridin-Protons benutzt, die in den erhaltenen Ergebnissen gute Übereinstimmung zeigten. Es ist eine merkliche Veränderung der Ausbeuten in Abhängigkeit vom verwendeten Liganden zu verzeichnen.

Tabelle 11. Erreichte Ausbeuten bei der Kupplung von PyBr und TMS-C₂-H unter Verwendung von PdCl₂-Komplexen verschiedener Liganden mit 5 % Katalysatorbeladung. Mit * markierte Versuche wurden nur einmalig durchgeführt und sind damit im Ergebnis weniger belastbar.

Ligand	gemittelte Ausbeute (%)
-	0
(PPh ₃) ₂ *	72
dppf	93
5SM *	2
5^{SPh}	21
5^{Cl} *	19
5^{Br}	40
5^I *	29
5^{CN}	45
6*	21

Die Ausbeuten mit **5^{Br}** liegen mit 31-49 % über vier Versuche recht gestreut, während die Ergebnisse mit SPh und CN-Ligand über zwei Versuche sich jeweils um weniger als 2 % unterscheiden. Dies deutet auf Halogenaustausch-Reaktionen als das System beeinflussenden Faktor hin. Nur so können kleine Abweichungen in der Reaktionsdurchführung plausibel zu merklich unterschiedlichen Ergebnissen führen, während Nicht-Halogenidliganden dieses Verhalten nicht aufweisen. Auch das bemerkenswert unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Halogenidkomplexe zueinander unterstützt diese These. Dies führt dazu, dass die Ergebnisse bei nur einmalig durchgeführten Versuchen an diesen Komplexen mit Vorsicht zu betrachten sind. Trotzdem ist ersichtlich, dass kein signifikanter Trend der Ausbeuten in Bezug auf den Elektronenreichtum des Liganden zu verzeichnen ist.

3.6 Einsatz der Diphosphanliganden in der Katalyse

Dass Thiophenolat im Gegensatz zum Thiomethanolat merklich bessere Ausbeute zeigt, ist aufgrund der durch den höheren sterischen Anspruch von SPh möglicherweise inhibierten Austauschreaktionen plausibel. Redoxprozesse am Wolfram scheinen nicht in signifikantem Umfang stattzufinden oder auf die Ausbeute keinen Einfluss zu haben, da der redoxinaktive Ligand **6** im Vergleich zu den redoxaktiven Komplexen keine bessere Ausbeute liefert. Testweise wurden auch Ligand und Palladiumchlorid direkt in der Reaktion zusammengeführt, der Katalysator also *in situ* gebildet. Die erreichte Ausbeute von 50 % in diesem Versuch entspricht in etwa der höchsten erreichten unter den Versuchen mit dem fertigen Komplex **(5Br)PdCl₂**. Eine vorhergehende Isolierung des zweikernigen Komplexes scheint also nicht nötig zu sein.

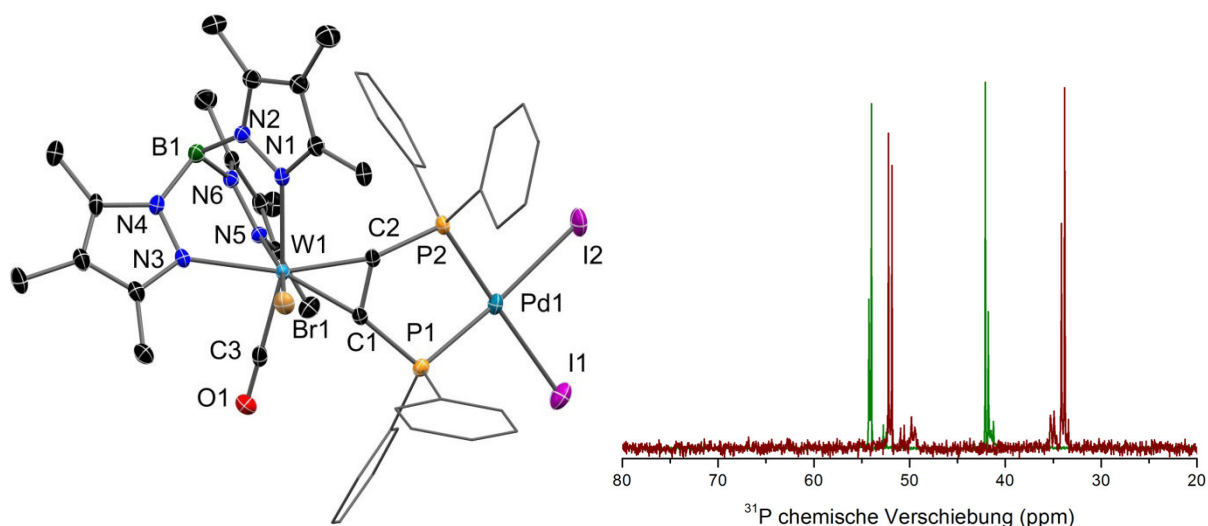


Abbildung 25. Molekülstruktur von **(5Br)PdI₂** im Kristall (links) und ³¹P-NMR-Spektren (rechts) der Komplexe **(5Br)PdI₂** (rot) und der Mutterverbindung **(5Br)PdCl₂** (grün).

Nach chromatographischer Aufarbeitung der Rückstände nach der Reaktion mit **(5Br)PdCl₂** konnten signifikante Mengen des Komplexes **(5Br)PdI₂** erhalten werden. Dieser wurde daraufhin auch gezielt hergestellt. Interessanterweise führte die Umsetzung mit TBA-I nicht zur Reaktion, sondern erst die Umsetzung mit CuI führte zum Erfolg. Der erfolgte Austausch ist demnach mehr auf die Affinität des Kupfers zum Chlorid zurückzuführen als jene des Palladiums zum Iodid. Spektroskopisch führt der Austausch zu einer Verschiebung der ³¹P-Resonanzen von 54,0 und 42,1 ppm in der Chloridverbindung zu 52,0 und 34,0 ppm im Iodid. Dies geht mit einer Verlängerung der P-Pd-Bindungen von 224,8(1) und 224,1(1) pm auf 228,5(1) und 227,3(1) pm einher, was auf eine bessere Donoreigenschaft des Iodids in Bezug auf Pd^{II} hindeutet.

3 Diphosphan-Alkinkomplexe

(Abbildung 25). Der isolierte PdI_2 -Komplex wurde ebenfalls in einem Katalyseversuch eingesetzt, um zu prüfen, ob der Halogenidaustausch am Pd einen Deaktivierungsprozess darstellt. Die erreichte Ausbeute von 30 % liegt im unteren Bereich der mit Pd-Chloridspezies erreichten. Halogenid-Austauschreaktionen, welche den Erfolg der Katalyse beeinflussen, müssten also am Wolfram stattfinden.

Tabelle 12. Abhängigkeit der Ausbeuten bei der Kupplung von pyBr und $\text{TMS-C}_2\text{-H}$ unter Verwendung der PdCl_2 -Komplexe von $\mathbf{5^{\text{Br}}}$ und dppf in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration.

Ligand	Katalysator %	gemittelte Ausbeute (%)
dppf	1	94
dppf	2,5	94
dppf	5	93
$\mathbf{5^{\text{Br}}}$	2,5	14
$\mathbf{5^{\text{Br}}}$	5	40
$\mathbf{5^{\text{Br}}}$	7,5	46

Schließlich wurde überprüft, welchen Einfluss die Katalysatorbeladung auf die zu erreichenden Ausbeuten zeigt. Dabei war festzustellen, dass der dppf-Ligand für diese wie auch andere^[176] Sonogashira-Reaktionen eine ausgezeichnete Wahl darstellt. Selbst bei Verwendung von 1 % seines Palladiumkomplexes konnten nahezu quantitative Ausbeuten erreicht werden, was angesichts seiner einfachen Herstellung (10 g-Maßstab direkt aus Ferrocen, $n\text{-BuLi}$ / TMEDA und ClPPh_2 ; quantitative Reaktion mit $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$) ein ausgezeichnetes Aufwand/ Nutzen-Verhältnis darstellt. Bei Verwendung von $\mathbf{5^{\text{Br}}}$ zeigt sich hingegen ein komplexeres Verhalten. Bei Beladung von 5 % sind wie oben beschrieben durchschnittlich 40 % Ausbeute zu verzeichnen, welche sich bei Verwendung von 7,5 % angesichts der Streuung der Ergebnisse nicht signifikant ändert. Dies lässt vermuten, dass der Katalysator in einer von der eigentlichen Katalyse unabhängigen Reaktion zur Zersetzung neigt und somit für die meiste Zeit im Reaktionskolben gar nicht erst aktiv ist. Dass bei Verwendung von nur 2,5 % Katalysator weniger Ausbeute zu verzeichnen ist, lässt zusätzlich auf eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit schließen.

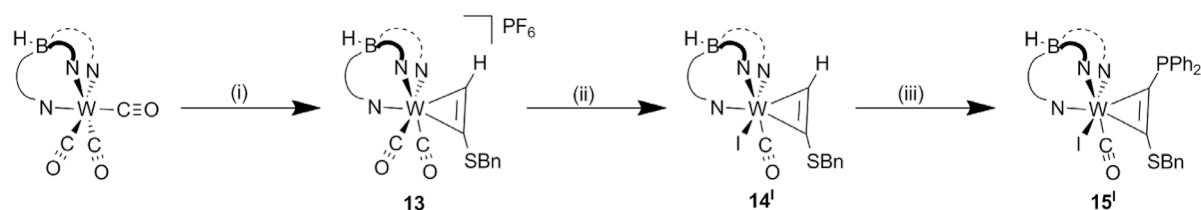
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Generierung der PdCl_2 -Komplexe der Komplexliganden $\mathbf{5^{\text{X}}}$ nahezu quantitativ abläuft und zu typischen Koordinationssphären ums Palladium führt. In der Sonogashira-Reaktion zeigen diese Verbindungen katalytische Aktivität bei mittleren Ausbeuten.

4 Redoxisomerie in P,S-Alkin-verbrückten W-Ru-Komplexen

4.1 Vorangegangene Untersuchungen und Motivation

Im Rahmen seiner Dissertation gelang es HELMDACH aufbauend auf Arbeiten von DACHTLER,^[177] einen über ein Phosphan- und Thiolat-substituiertes Alkin verbrückten zweikernigen Komplex mit Wolfram und Ruthenium darzustellen und zu untersuchen.^[137] Dabei wurde der in Abschnitt 1.1 beschriebene Syntheseweg zu schwefelsubstituierten Alkinen mit jenem zu den in den Abschnitten 3 diskutierten Phosphankomplexen kombiniert.

Schema 28. Darstellung des P,S-Alkin-Komplexliganden **15^I**.



(i) HC_2SBn , Fc-PF_6 , DCM, rt

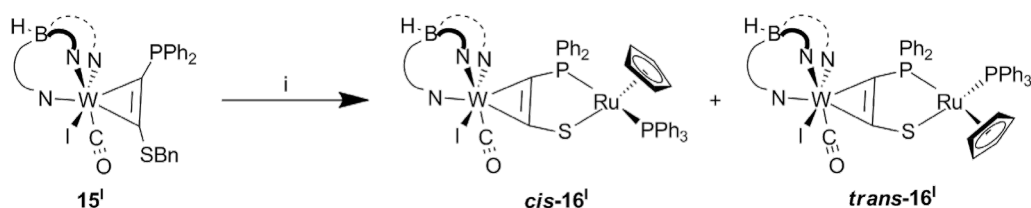
(ii) $n\text{Bu}_4\text{I}$, THF, rt

(iii) 1. $n\text{-BuLi}$, THF, $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 2. ClPPh_2 , THF, $-80\text{ }^\circ\text{C}$ auf rt

Ausgehend vom üblichen Startkomplex $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})_3]$ wurde in Gegenwart des nach Literatursynthese^[46] hergestellten Benzylsulfanylacetylen mit Fc-PF_6 oxidiert und so der kationische Dicarbonylkomplex **13** erhalten. Dieser ist an Luft nicht stabil und zersetzt sich beim Versuch einer säulenchromatographischen Aufarbeitung. Ähnlich wie der kationische Acetylenkomplex wurde **13** daher direkt mit Halogenid umgesetzt, was für Iodid den stabilen Neutralkomplex **14^I** liefert. Durch elektrophile Substitution am deprotonierten Alkin wurde dann der gemischte P,S-Komplexligand **15^I** erhalten. Sowohl **14^I** als auch **15^I** liegen als Rotationsisomere vor, wobei die Substituenten am Alkin jeweils in Richtung des Carbonylliganden (*syn* CO) oder des Tp-Liganden (*anti* CO) zeigen können.^[178] Durch Umsetzung des Einkerners **15^I** mit $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})_2]\text{-PF}_6$ und darauffolgender reduktiver Entfernung der Benzylgruppe konnte dann der zweikernige Komplex **16^I** erhalten werden.

4 Redoxisomerie in P,S-Alkin-verbrückten W-Ru-Komplexen

Schema 29. Darstellung des P,S-Alkin-verbrückten W-Ru-Komplexes **16^I** nach HELMDACH.



(i) 1. $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})_2]\text{-PF}_6$, THF, rt 2. KC_8 , THF, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ auf rt

Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung konnten zwei isomere Komplexe getrennt werden, die sich in ihrer Stereochemie unterscheiden. Sowohl das Wolfram in seiner pseudooktaedrischen, als auch das Ruthenium in seiner pseudotetraedrischen Koordinationssphäre stellen ein chirales Zentrum dar, was in Kombination zur Ausbildung von Diastereomerenpaaren führt,^[179] welche sich in diesem Falle durch Chromatographie trennen lassen.

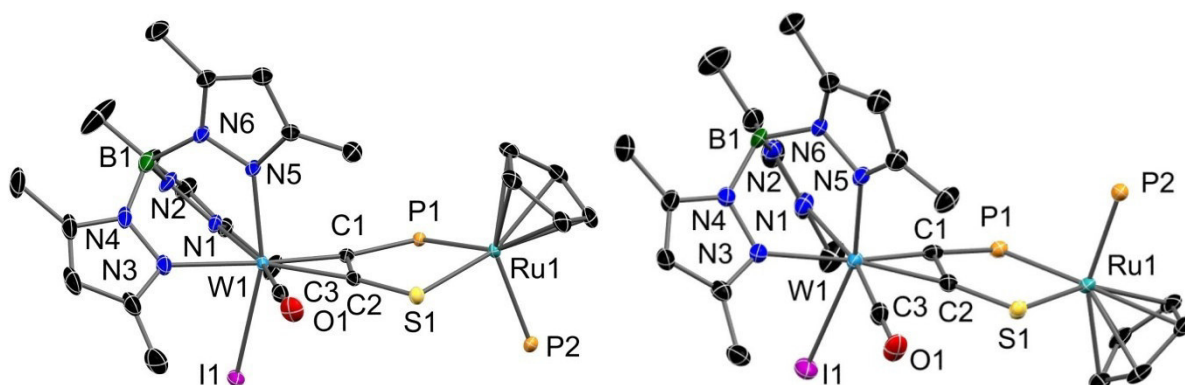


Abbildung 26. Molekülstrukturen von **cis-16^I** (links) und **trans-16^I** (rechts) im Kristall. H-Atome, Phenylsubstituenten an P-Atomen und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Wie aus Abbildung 26 ersichtlich ist, äußert sich die Diastereomerie in der Molekülstruktur durch die relative Lage der Liganden an den Metallzentren zueinander. Im Isomer mit den gleichen Stereodeskriptoren an beiden Metallzentren (*like*) (**(l)**)-**16^I** weisen das Iodid am Wolfram und das Triphenylphosphan am Ruthenium eine Orientierung zur selben Seite der zentralen Alkinebene auf. Im Isomer mit verschiedenen Stereodeskriptoren an den Metallzentren (*unlike*) (**(u)**)-**16^I** hingegen sind diese Liganden in Bezug auf diese Ebene in entgegengesetzte Richtungen orientiert.

4.1 Vorangegangene Untersuchungen und Motivation

Da im Folgenden unter anderem die Substitution des Iodids gegen andere Liganden diskutiert wird und sich dadurch je nach Donoratom die Zuordnung der Konfiguration an den Metallen verändert, führt die Nutzung von (*l*) und (*u*) zu Unübersichtlichkeit. Es bietet sich deshalb an, den optisch leicht ersichtlichen Unterschied zwischen den Strukturen durch einen konsequent benutzbaren Deskriptor zu beschreiben. In den weiteren Abschnitten werden daher Komplexe mit einer relativen Ligandenstellung wie in (***l***)-**16^I** als (*cis*) (X-Ligand an W und PPh₃ an Ru auf der selben Seite) bezeichnet und jene mit Ligandenstellung wie in (***u***)-**16^I** als (*trans*) (X-Ligand an W und PPh₃ an Ru nicht auf der selben Seite).

Auf die spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe ***cis***-**16^I** und ***trans***-**16^I** soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, da sie in der Vergangenheit bereits beschrieben wurden^[137] und große Ähnlichkeit zu den in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Bromidkomplexen zeigen. Zentral für die in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen ist allerdings das komplementäre Redoxverhalten der Isomere. Während ***cis***-**16^I** eine klar W-zentrierte Oxidation zeigt, konnte an ***trans***-**16^I** eine Ru-basierte Oxidation nachgewiesen werden. Dieses Verhalten wurde durch IR, EPR und UV/VIS-Spektroskopie bewiesen, wobei die IR-Spektren exemplarisch in Abbildung 27 dargestellt sind.

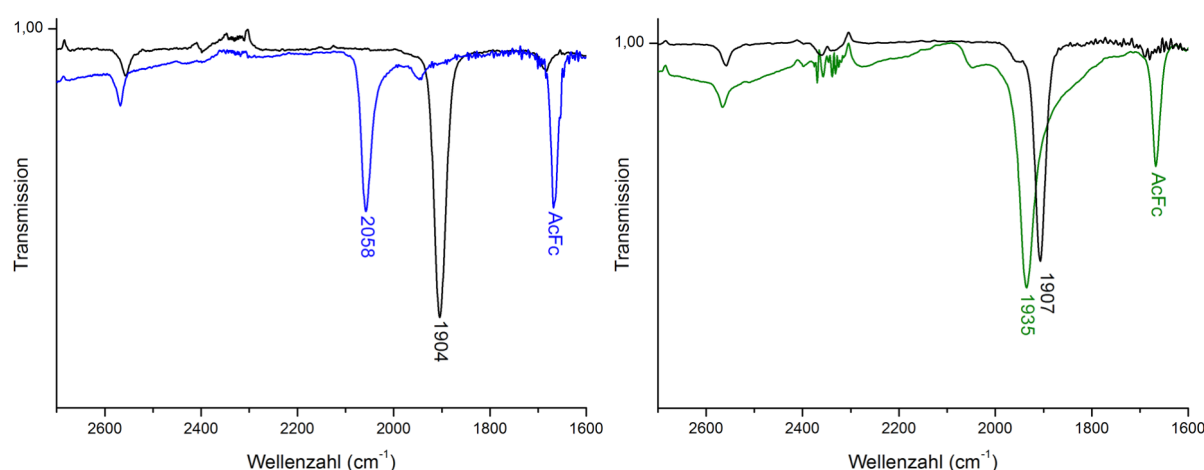


Abbildung 27. IR-Spektren der neutralen (schwarz) und kationischen Form (farbig) von ***cis***-**16^I** (links) und ***trans***-**16^I** (rechts). Man beachte die hohe Wellenzahlverschiebung für die C-O-Schwingung bei W-Oxidation und die geringe Verschiebung bei Ru-Oxidation.

Eine solche durch Diastereomerie bedingte Regioselektivität eines Redoxprozesses ist unseres Wissens nach in der Literatur bis dato nicht beschrieben worden. Wie in Abschnitt 1.4 diskutiert, ist der Begriff der *Elektromerie* die allumfassendste

Beschreibung für Systeme mit einem im Gleichgewicht stattfindenden Redoxprozess zwischen einem Ligand und dem daran gebundenen Metall beziehungsweise zwei Metallzentren. Zur Abgrenzung ist es angebracht, für Systeme des hier gezeigten Typs den Begriff der *Redoxisomerie* zu verwenden. Diastereomere können getrennt werden und bilden nach einem regioselektiven Redoxprozess Redoxisomere. *Elektromere* oder *Valenztautomere* sind hingegen nicht trennbar.

Ausgehend von diesen Untersuchungen sollte nun die Ligandensphäre der Metalle so eingestellt werden, dass die Redoxisomerie

- mittels einer weiteren IR-Sonde besser untersuchbar wird.
- durch Veränderung der Oxidationspotentiale an einem der Metalle aufgehoben wird.
- in einen Gleichgewichtszustand, also Elektromerie, überführt wird.

In Analogie zur Nummerierung der Komplexe in der P,P-Chemie (Abschnitt 3) werden Komplexe des Typs $[(Tp')W(CO)(X)(HC_2SBn)]$ als **14^X**, $[(Tp')W(CO)(X)(Ph_2PC_2SBn)]$ als **15^X** und die Isomere der jeweiligen Zweikerner mit dem $[(Cp)Ru(PPh_3)]$ -Fragment als **cis-16^X** und **trans-16^X** bezeichnet. Andere Verbindungen sind fortlaufend nummeriert.

4.2 Ligandensubstitution am Ruthenium

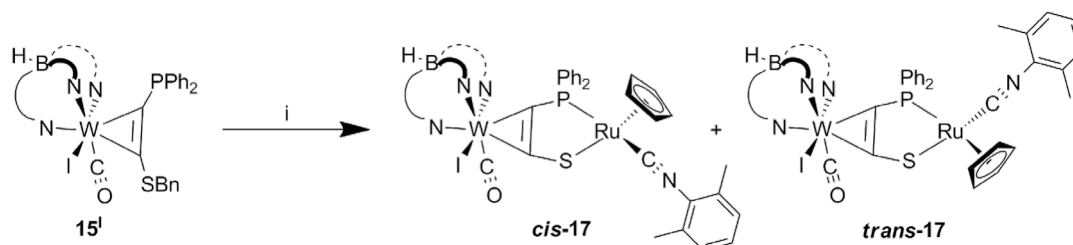
4.2.1 Einführung einer IR-Sonde am Ruthenium

Wie an den aussagekräftigen Carbonylbanden in den IR-Spektren (Abbildung 27) ersichtlich ist, wirken IR-aktive Liganden mit π -Akzeptoreigenschaften als gute Indikatoren für die Untersuchung von Redoxzuständen an Metallionen. Es ist daher von Interesse, in einem System mit Redoxisomerie auch am Ruthenium eine solche Sonde anzubringen. Neben Carbonylen, welche zu Unübersichtlichkeit und im Zweifel schlechter Zuordenbarkeit im Spektrum führen könnten, stehen hierfür als Neutralliganden vor allem Nitrile und Isocyanide zur Verfügung. Erstere binden nur labil ans Ruthenium, was an der guten Verdrängbarkeit der MeCN-Liganden aus dem Präkursorkomplex $[Ru(Cp)(PPh_3)(MeCN)_2]PF_6$ (Schema 29) ersichtlich wird. Isocyanide

4.2 Ligandensubstitution am Ruthenium

hingegen bilden stabile Komplexe des Rutheniums^[180] und sollen demnach an dieser Stelle zum Einsatz kommen.

Schema 30. Synthese des zweikernigen Komplexes **17** mit CN-R-Ligand am Ruthenium.



(i) 1. $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CNXy})(\text{MeCN})_2]\text{-PF}_6$, THF, rt 2. KC_8 , THF, -40°C auf rt

Ebenso wie auch $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)(\text{MeCN})_2]\text{-PF}_6$ in situ durch Reaktion von $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{MeCN})_3]\text{-PF}_6$ mit Triphenylphosphan erhalten werden kann, wurde hier dieser Komplex mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid umgesetzt, um den gewünschten Rutheniumbaustein zu erhalten. Dieser wurde in der Folge einer zu Schema 29 analogen Reaktionsfolge zugeführt. Wie bei **16I** bilden sich *cis*- und *trans*-Isomere von **17** aus, diese lassen sich aber im Gegensatz zur PPh_3 -substituierten Verbindung nicht chromatographisch trennen. Die folgenden Untersuchungen mussten also am Isomerengemisch vorgenommen werden.

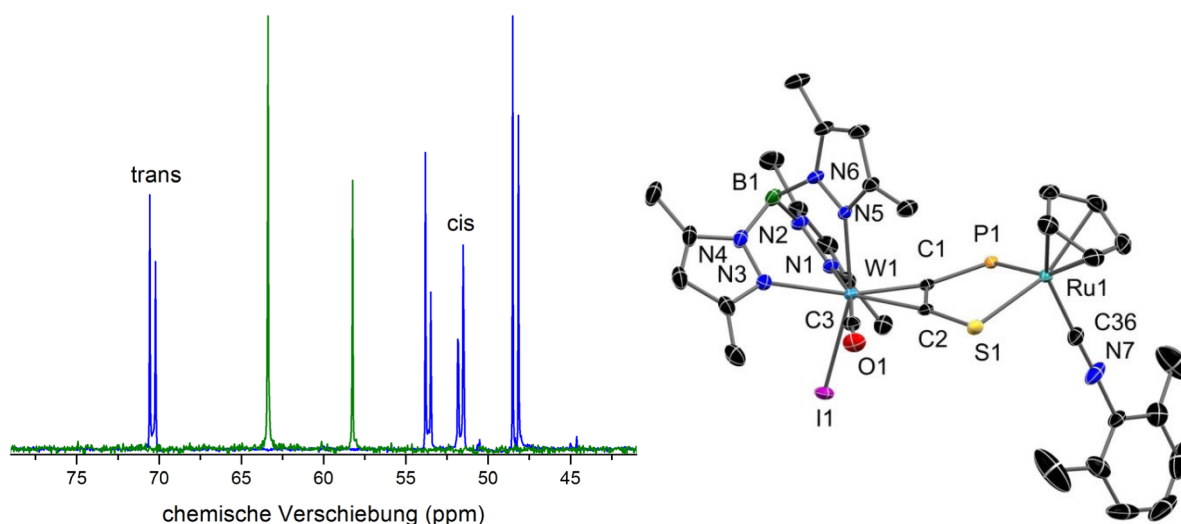


Abbildung 28. ^{31}P -NMR-Spektren von **16I** und **17** als Isomerengemische (links). Das Isomerengemisch von **16I** ist in blau dargestellt, jenes von **17** in grün. Molekülstruktur von *cis*-**17** im Kristall (rechts). H-Atome, Phenylsubstituenten an P-Atomen und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Wie aus Abbildung 28 ersichtlich wird, zeigen die Isomere von **17** scharfe Singulets im ^{31}P -NMR, da im Gegensatz zu **16**^I jeweils kein zweites P-Atom als Kopplungspartner zur Verfügung steht. Während die Ring-P-Atome von **trans-16**^I und **cis-16**^I bei 70,4 und 51,7 ppm in Resonanz treten, zeigen jene in **17** mit 63,4 und 58,2 ppm einen geringeren Abstand. Das *cis*-Isomer der Verbindung konnte kristallisiert werden und weist zum *cis*-Isomer von **16** aufgrund des verschiedenen Ru-Liganden einige Unterschiede auf.

Tabelle 13. Ausgewählte Bindungslängen (pm) in **cis-16**^I und **cis-17**.

	cis-16 ^I (L = PPh ₃)	cis-17 (L = CNR)
W-N _{trans} Alkin	229,3(2)	225,4(2)
W-N _{trans} CO	228,7(2)	226,1(2)
W-N _{trans} I	219,5(2)	219,1(2)
W-C _P	203,7(2)	201,4(2)
W-C _S	205,8(2)	206,5(3)
Ru-P	230,78(7)	231,99(7)
Ru-S	239,82(7)	242,15(7)
Ru-L	230,82(7)	191,3(3)

Es ist dabei deutlich ersichtlich, dass die Bindungslängen vom Ruthenium zu den Donoratomen des Alkins im Isocyanid-substituierten Komplex verlängert sind, was auf eine stärkere Donorfähigkeit des Liganden im Vergleich zum Triphenylphosphan schließen lässt. Gleichzeitig weisen die W-C_{Alkin}-Abstände in **cis-16**^I (L = PPh₃, 2,1 pm) einen deutlich geringeren Unterschied zu einander auf als jene in **cis-17** (L = CNR, 5,1 pm). Durch diese Symmetrieverringung wird die Bindung des Alkins zum Wolfram offensichtlich abgeschwächt, denn der Abstand zum transständigen Tp'-N-Atom ist in **cis-17** signifikant verkürzt. Die elektronische Situation am Wolfram scheint in Summe in beiden Komplexen aber sehr vergleichbar zu sein, da sie in DCM mit 1904 cm⁻¹ (**17**, Isomerengemisch) und 1904/1907 cm⁻¹ (**cis-16**^I/ **trans-16**^I) sehr ähnliche Anregungsenergien für die CO-Valenzschwingung zeigen. Im Cyclovoltammogramm ist die erste Oxidation für das Isomerengemisch von **17** bei -0,01 V gegen Fc/Fc⁺ zu finden, während beide Isomere von **16**^I bei einem Potential von -0,03 V oxidiert werden.

4.2 Ligandensubstitution am Ruthenium

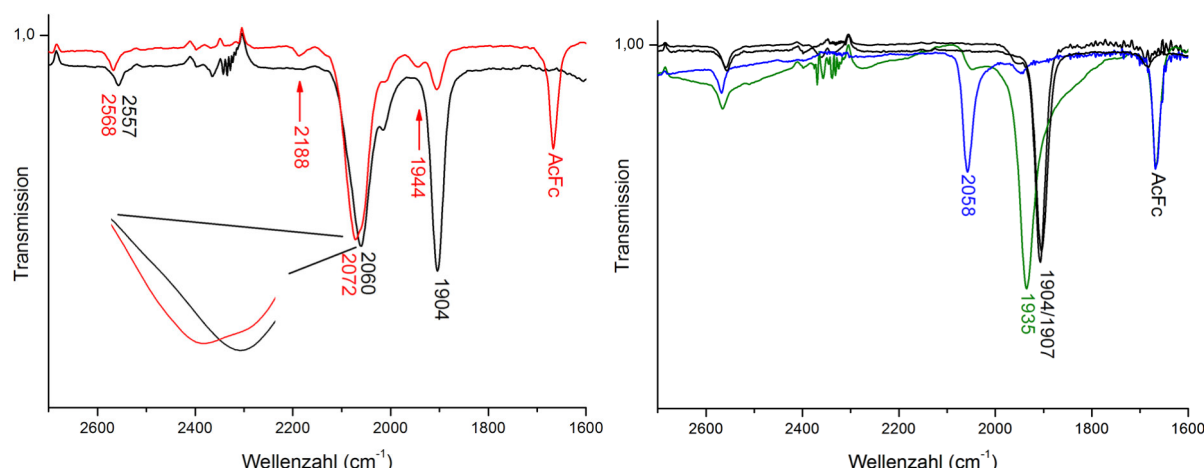


Abbildung 29. IR-Spektren bei der Oxidation von **17** (links) und der reinen Isomere von **16^I** (rechts). Die reduzierten Spezies sind jeweils schwarz dargestellt, die oxidierten rot (**17**), blau (**cis-16^I**) und grün (**trans-16^I**).

Bei der chemischen Oxidation des Isomerengemisches von **17** mit AcFc-BF₄ zeigt sich ein komplexes IR-Spektrum. Die mit einer Ru-basierten Oxidation einhergehende Verschiebung der CO-Valenzschwingung um einen kleinen Betrag ist zwar zu beobachten (kleine Bande bei 1944 cm⁻¹) und geht auch mit einer entsprechend hohen Verschiebung der CN-Schwingung (kleine Bande bei 2188 cm⁻¹) einher, entspricht von der Intensität her aber bei weitem nicht der Erwartung. Da ein Isomerengemisch im Verhältnis von etwa 1 : 0,7 eingesetzt wurde, wäre ein solches auch in den Intensitäten der Banden im Spektrum zu erwarten, sollte die Oxidation in den Isomeren regioselektiv ablaufen. Hier scheint es jedoch, als wäre der größte Teil beider Isomere am Wolfram oxidiert worden, was eine Verschiebung der CO-Schwingung um etwa 150 cm⁻¹ zur Folge hat (vgl. auch Abbildung 29 rechts). Das führt dazu, dass die neue CO-Bande an genau jener Stelle auftaucht, wo sich in der reduzierten Form die CN-Bande des Isocyanids befand (ca. 2060 cm⁻¹). Diese wiederum erfährt durch die am entfernten Metallzentrum stattfindende Oxidation nur eine kleine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen (2072 cm⁻¹), ähnlich wie die CO-Bande bei der Oxidation von **trans-16^I**. In Folge dieses Verhaltens tritt eine breite Bande mit zwei nicht gut aufgelösten Spitzen auf. Auch die Ausbildung einer nicht verbreiterten BH-Schwingungsbande unterstützt die These eines W-basierten Kations, während sich die Energien für diese Schwingung in den Kationen von **cis-16^I** und **trans-16^I** um drei Wellenzahlen unterscheiden.

4 Redoxisomerie in P,S-Alkin-verbrückten W-Ru-Komplexen

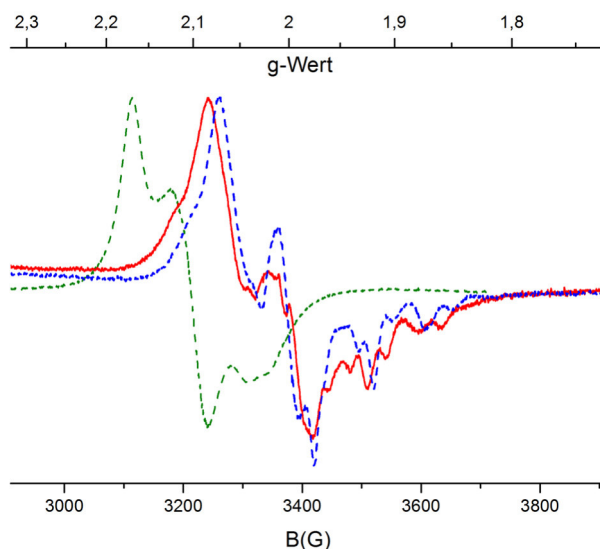


Abbildung 30. EPR-Spektrum von **17-BF₄** (rot) in DCM/THF bei 100 K. Zum Vergleich sind die unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektren von **cis-16^I-BF₄** (blau) und **trans-16^I-BF₄** (grün) mit dargestellt.

Eine mögliche Erklärung für das beobachtete Verhalten ist die höhere π -Akzeptorfähigkeit des Isocyanids im Vergleich zum Phosphan, was zu einem Anstieg des Ru-Oxidationspotentials führen sollte. Außerdem könnte das enthaltene *cis*-Isomer wie **cis-16^I** vollständig am Wolfram oxidiert werden, während das *trans*-Isomer nach Oxidation Elektromerie aufweist und nur zu einem kleinen Anteil als Ru-oxidierte Spezies vorliegt. Ein EPR-Spektrum des Kations (Abbildung 30) zeigt eine Hyperfeinstruktur und g-Werte, die jene des W-oxidierten **cis-16^I-BF₄** gut widerspiegeln. Es ist somit davon auszugehen, dass beim Messen des EPRs das Elektromerie-Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen vollständig auf Seiten des W-Kations liegt.

Wie alle anderen untersuchten W-Ru-Komplexe zersetzt sich das Kation in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von einigen Minuten bis wenigen Stunden. Aus dem Reaktionsgemisch konnte eines der Zersetzungsprodukte als Triflat-Salz kristallisiert werden (Abbildung 31). Dabei handelt es sich um einen Komplex mit Wolfram in der Oxidationsstufe +4, was auf den typischen Zersetzungsmechanismus für die W^{III}-Spezies hindeutet (Abschnitt 3.1). Dabei greift das BF₄-Kation am W^{III}-Zentrum an, woraufhin sich eine Disproportionierungsreaktion zweier W^{III}-Spezies zum Ausgangskomplex und der hier gezeigten Verbindung anschließt. Die beobachtete I-F-Fehlordnung geht auf die Substitutionslabilität des Iodidliganden gegen freie Fluoridionen zurück, wie sie schon in Abschnitt 3.4 diskutiert wurde. Auffälligstes Strukturmerkmal ist wie im W^{IV}-Oxo-Diphos-Komplex **6** (Abschnitt 3.2) die Position der Alkinebene zwischen den beiden anionischen

4.2 Ligandensubstitution am Ruthenium

Liganden am Wolfram im Gegensatz zur Orientierung in die W^{II}-CO-Ebene im Ausgangskomplex **17**.

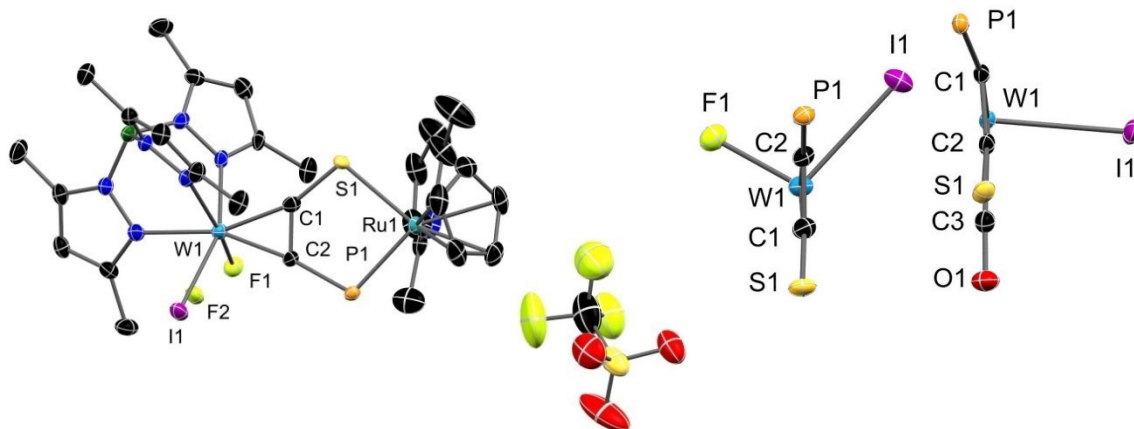


Abbildung 31. Molekülstruktur eines Zersetzungsproduktes nach Oxidation (links) und Lage der Alkinebene in jenem Komplex und **17** (rechts) im Kristall. H-Atome, Phenylsubstituenten an P-Atomen und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Aufgrund der schwierigen Trennbarkeit der Isomere, begrenzter Redoxisomerie und Überlagerung der CO- und CN-Banden im IR-Spektrum wurde der Versuch der Einführung einer IR-Sonde am Ruthenium nach den beschriebenen Untersuchungen nicht weiter verfolgt.

4.2.2 Nutzung eines isopropylsubstituierten Phosphans

Wie bei Untersuchungen von THIEM an Diphosphankomplexen gezeigt wurde,^[169] hat ein Austausch der Phenylreste am Alkin-Phosphan drastische Einflüsse auf die chemischen Eigenschaften und das Koordinationsverhalten der gebildeten Liganden. Es ist daher naheliegend, Komplexe des Typs **15** mit diesem Alkylrest herzustellen und zu untersuchen. Die erhöhte Donorstärke könnte eine Ru-basierte Oxidation erleichtern und hätte aufgrund des großen Kegelwinkels vermutlich auch entsprechende sterische Einflüsse.^[66]

Im Rahmen der durch mich betreuten Bachelorarbeit von PARDEMANN konnte der entsprechende Komplex **18^I** analog zu der in Schema 28 gezeigten Reaktion durch Verwendung von Chlordiisopropylphosphan dargestellt werden.^[181] Kristallisation des

Gemisches an Rotationsisomeren lieferte die Einkristallstruktur der Verbindung, wobei das gleiche Isomer wie für das Ph₂P-Derivat **15^I** kristallisiert werden konnte. Dies ermöglicht einen Vergleich der Daten und die Untersuchung des Einflusses der P-Substituenten auf die Struktur.

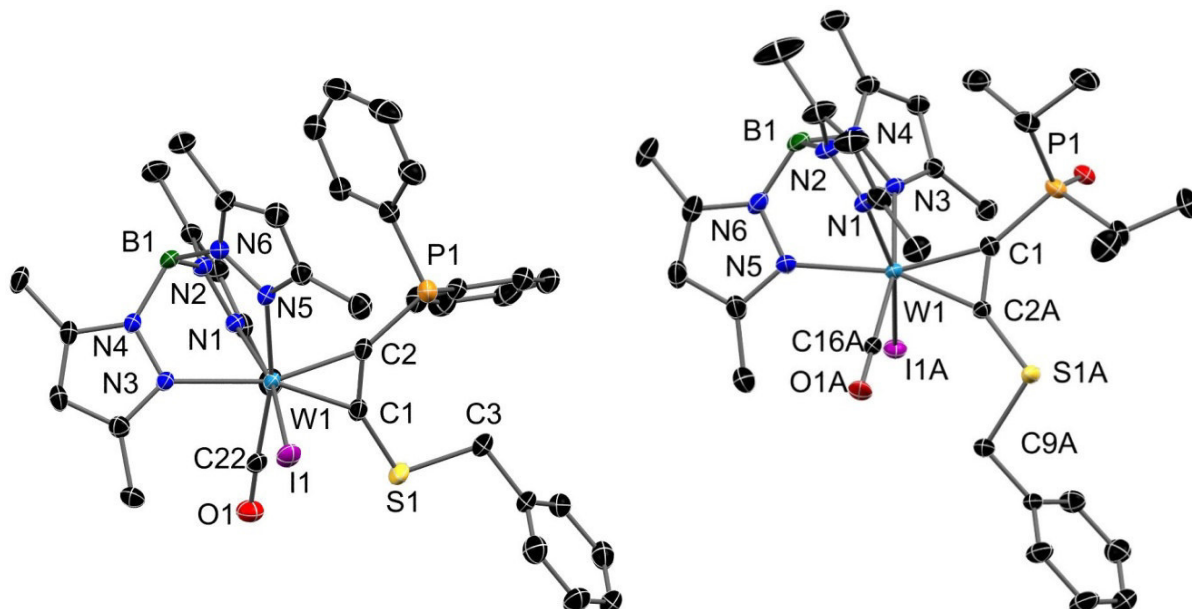


Abbildung 32. Molekülstrukturen von **15^I** (links) und **18^I** (rechts) im Kristall. H-Atome, Phenylsubstituenten an P-Atomen und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Verbindung **18^I** weist eine O-Besetzung am P zu etwa 6 % und eine zweite Lage zu etwa 10 % auf.

Im Vergleich der einkernigen Komplexe **15^I** und **18^I** werden einige Unterschiede deutlich (Tabelle 14). Zunächst ist die Orientierung der Benzylgruppe hin zum Phosphan mit Phenylgruppen in **15^I** ersichtlich, während sie den Isopropylsubstituenten in **18^I** ausweicht. Ob dies durch den erhöhten sterischen Anspruch dieser Substituenten zu erklären ist oder es sich um einen auf den Kristall beschränkten Packungseffekt handelt, ist nicht ohne Weiteres ersichtlich und beides plausibel. Die Bindungslängen auf der Schwefel-Seite des Alkins zeigen sich dadurch jedenfalls nur marginal beeinflusst, der CCS-Winkel ist im ⁱPr-Komplex **18^I** mit 136,5 ° aber deutlich geringer als die 144,8 ° im Ph-Komplex **15^I**. Der CCP-Winkel hingegen ist in beiden Komplexen mit 138,0 ° (**18^I**) und 135,4 ° (**15^I**) deutlich weniger beeinflusst. Einzig die Bindung des Alkin-C-Atoms zum Phosphor ist durch die elektronenreicheren Alkylsubstituenten etwas verlängert. Neben diesen Effekten am Alkin unterscheiden sich die Verbindungen nur hinsichtlich der Situation auf der I-W-N_{trans-I} - Bindungsachse. Während das Iodid in **18^I** merklich näher an das Metallzentrum gebunden ist als in **15^I** (ca. 3 pm), zeigt die gegenüberliegende W-N-Bindung einen entsprechenden Trans-Effekt (ca. 2 pm).

4.2 Ligandensubstitution am Ruthenium

Tabelle 14. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **15^I** und **18^I**.

	18 (PⁱPr₂)	15^I (PPh₂)
W-I	278,25(4)	281,14(2)
W-N _{trans I}	219,7(2)	217,3(2)
W-C _P	205,8(3)	203,6(3)
W-C _S	204,8(3)	205,3(3)
C1-C2	132,6(4)	133,2(4)
P-C _{Alkin}	180,1(3)	180,1(3)
S-C _{Alkin}	170,9(3)	169,6(3)
PCC	138,0	135,4
SCC	136,5	144,8

Die strukturellen Unterschiede spiegeln sich auch in den leicht veränderten spektroskopischen Eigenschaften wider. Das elektronenreichere Diisopropylphosphan sorgt dabei für eine Verringerung des W^{II}/W^{III}-Redoxpotentials von +0,02 V in **15^I** auf -0,07 V in **18^I**. Gleichzeitig zeigt die CO-Anregungsenergie eine Änderung von 1924 cm⁻¹ auf 1916 cm⁻¹, was ebenfalls auf ein elektronenreicheres Metallzentrum hindeutet. Die ³¹P-NMR-Resonanz der ⁱPr₂P-Gruppe ist im Vergleich zu jener der Ph₂P-Gruppe tieffeldverschoben. Dies ist in sofern überraschend, als dass Triphenylphosphan eine höhere Verschiebung zeigt als Triisopropylphosphan.^[182] Die P-Atome in **15^I** treten bei 17,9 (*anti*) und 18,3 ppm (*syn*) in Resonanz, während jene in **18^I** bei 39,7 (*anti*) und 45,3 ppm (*syn*) auftreten, die Isomere zeigen also auch eine höhere Anisotropie zueinander.

Mit dem einkernigen Komplexliganden **18^I** wurde nun versucht, die Synthese des Zweikerners analog zum Diphenylphosphankomplex durchzuführen. Während **15^I** mit [Ru(Cp)(PPh₃)(MeCN)₂]-PF₆ nach mehrstündigem Rühren einen Farbumschlag von grün nach orange zeigt, bleibt dieser am ⁱPr-Komplex aus. Auch im IR ist keine Verschiebung zu beobachten und nach Zugabe von KC₈ konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Dies ist wenig verwunderlich, da für eine selektive reduktive Abspaltung eine schwache Koordination des Thioethers an das Ruthenium entscheidend zu sein scheint. Es wurde in der Folge versucht, eine P-Koordination durch Erhitzen der Reaktionslösung vor dem Reduktionsschritt zu erreichen, wobei im IR-Spektrum einige neue Banden zu beobachten waren. Nach Reduktion und säulenchromatographischer Aufarbeitung konnten einige Fraktionen isoliert werden, von der aber keine die erwarteten

spektroskopischen Eigenschaften des Zielkomplexes zeigt. Es konnte lediglich ein Nebenprodukt charakterisiert werden (Abbildung 33), von dem einige Kristalle gezüchtet werden konnten. Dabei war aufgrund des schlechten Datensatzes keine komplette Strukturlösung möglich, aber die Konnektivität der gebildeten Verbindung konnte bestimmt werden. Es zeigt sich, dass das Rutheniumzentrum nur über das Phosphan koordiniert und mit einem Iodid- sowie einem Carbonylliganden abgesättigt ist. Die Wanderung des CO-Moleküls vom Wolfram zum Ruthenium wurde auch schon bei einem anderen zweikernigen Komplex (beschrieben in Abschnitt 3.4) beobachtet und spricht für eine hohe Affinität des Rutheniums zum Carbonyl. Am Wolfram wurde das Iodid gegen Fluorid ausgetauscht, vermutlich aus einem zersetzten PF_6 -Ion, während die zweite Position durch ein Atom abgesättigt ist, welches in der in Abbildung 33 gezeigten Struktur zwar als „C37“ verfeinert ist, aber dabei keine gute Lösung liefert. Eine Untersuchung durch Massenspektrometrie führte ebenfalls zu keinem eindeutigen Ergebnis, die Identität des zweiten W-Liganden bleibt somit ungeklärt. Es ist aber gleichzeitig erwiesen, dass es unter harschen Bedingungen zu starken Zersetzungserscheinungen in der Ligandensphäre der Metalle kommt.

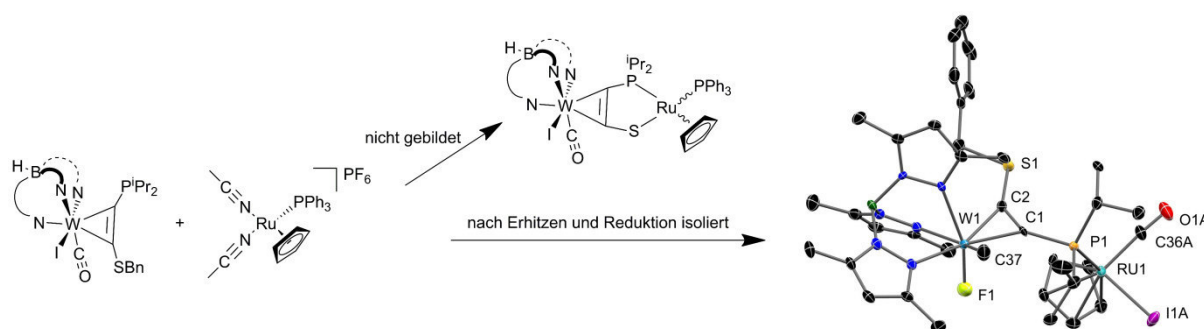


Abbildung 33. Geplanter Reaktionsverlauf zur Zweikernersynthese und nicht finalisierbare Strukturlösung eines Zersetzungsproduktes.

Eine Synthese des geplanten Zweikerners war also nicht erfolgreich. An Stelle der gewünschten Rutheniumverbindung mit **18'** wurden durch PARDEMAN mit **15'** jedoch einige Goldkomplexe dargestellt werden, die in Abschnitt 5 beschrieben sind.

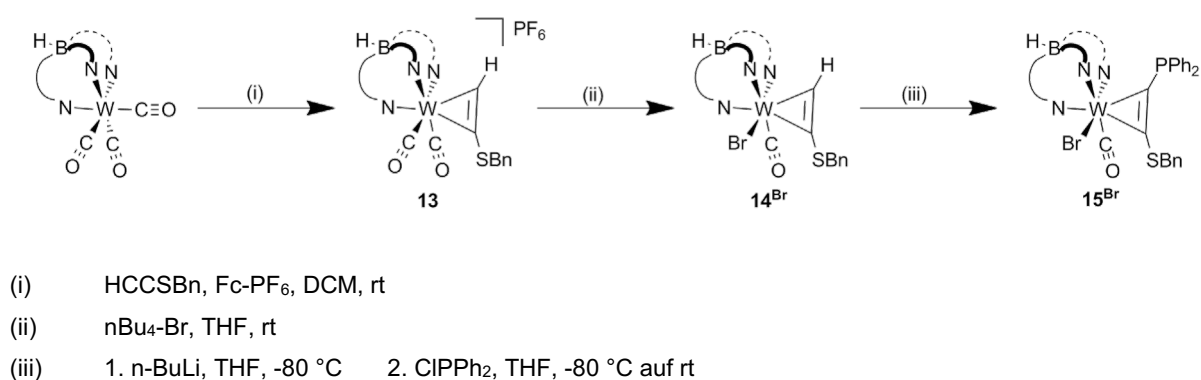
Ebenso wie das Anbringen der IR-Sonde führte die Einführung eines geänderten Phosphans somit nicht zum Erfolg. Stattdessen sollte durch Substitutionen in der Ligandensphäre des Wolframs die Justierbarkeit des Systems untersucht werden.

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

4.3.1 W-Bromid-Komplexe

Um die prinzipielle Praktikabilität des Ligandenaustausches am Wolfram zu überprüfen, sollte das bis dato verwendete Iodid gegen das ähnliche Bromid substituiert werden (vgl. ähnliche Diphosphankomplexe im Abschnitt 3.2). Infolge der hohen Ähnlichkeit sollte die Redoxisomerie erhalten bleiben, während das Bromid einige Vorteile mit sich bringen könnte. So neigt der Iodidligand der in den vorherigen Abschnitten diskutierten Komplexe zum Austausch gegen Chlorid aus Lösungsmitteln, was sich in Fehlordnungen der Kristallstrukturen äußert. Des Weiteren erhöht sich die Löslichkeit durch den Bromidliganden merklich, was insbesondere bei der elektrophilen Phosphaneinführung von Vorteil ist. Auch der geringere Kernspin ($3/2$) des Bromids im Vergleich zum Iodid ($5/2$)^[183] führt zu übersichtlicheren EPR-Spektren und vereinfacht deren Simulation, die beispielsweise bei den oben gezeigten Spektren (Abbildung 30) nicht ohne Weiteres möglich war.

Schema 31. Darstellung des P,S-Alkin-Komplexliganden **15^{Br}**.

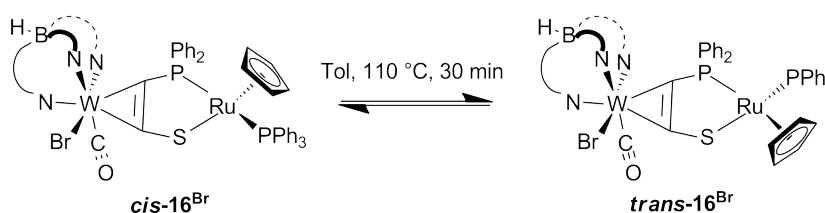


Bei der Synthese des benötigten einkernigen Komplexes **15^{Br}** fallen im Vergleich zum Iodid **15^I** direkt Unterschiede in den erreichten Ausbeuten auf. Während der Austausch des Carbonylliganden gegen Iodid (vgl. Schema 31, ii) nach mehreren Chromatographieschritten mit circa 35 % isolierbarer Ausbeute von **14^I** abläuft, kann das Bromid **14^{Br}** in 70%iger Ausbeute nach nur einem Chromatographieschritt erhalten

werden. Die Einführung des Phosphans ist dann bei beiden Komplexen in etwa 75%iger Ausbeute möglich und liefert bei beiden Liganden Gemische der Rotationsisomere im Verhältnis von etwa 2:1 zu Gunsten des *syn*-P,CO-Produktes. Im Zeitrahmen von einigen Wochen ist in Lösung eine Isomerisierung zu einem höheren Anteil des *anti*-P,CO-Produktes zu beobachten, was die üblicherweise (Abschnitt 1.1) aufgrund der Phenyl-Pyrazol- π - π -Wechselwirkung begünstigte Lage darstellt.

Mit dem einkernigen Komplexliganden **15^{Br}** wurde dann der in Schema 29 beschriebene Syntheseweg nachvollzogen, wobei die zwei Isomere ***cis*-16^{Br}** und ***trans*-16^{Br}** durch Chromatographie getrennt werden konnten. Dabei verschiebt sich die CO-Schwingungsbande des am Wolfram gebundenen Carbonylliganden von 1919 cm⁻¹ in **15^{Br}** zu um rund 15 Wellenzahlen niedrigere Werte für die Zweikerner **16^{Br}**. Die übliche Veränderung der CO-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen durch die Koordination eines zweiten Metalls wird durch die gleichzeitige Erzeugung des Thiolats aus dem Thioether somit mehr als kompensiert.

Schema 32. Isomerisierungsreaktion von ***cis*-16^{Br}** und ***trans*-16^{Br}** bei hohen Temperaturen.



Nach der säulenchromatographischen Trennung werden die Isomere in einer Gesamtausbeute von circa 25 % erhalten, wobei der Großteil davon auf das *cis*-Isomer (*like*) entfällt. Damit scheint dieses während der Bildung des Moleküls kinetisch bevorzugt zu sein. Thermodynamisch zeigt sicher aber interessanterweise das genau entgegengesetzte Verhalten, da sich nach kurzem Erhitzen in refluxierendem Toluol ein Isomerenverhältnis von 4:1 zu Gunsten des *trans*-Isomers (*unlike*) einstellt. Dies erlaubt praktischerweise den Erhalt von etwa gleichen Mengen beider Isomere, indem von zwei Ansätzen nur einer erhitzt und daraufhin zusammen mit dem anderen aufgearbeitet wird. Beide Isomere konnten durch Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden.

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

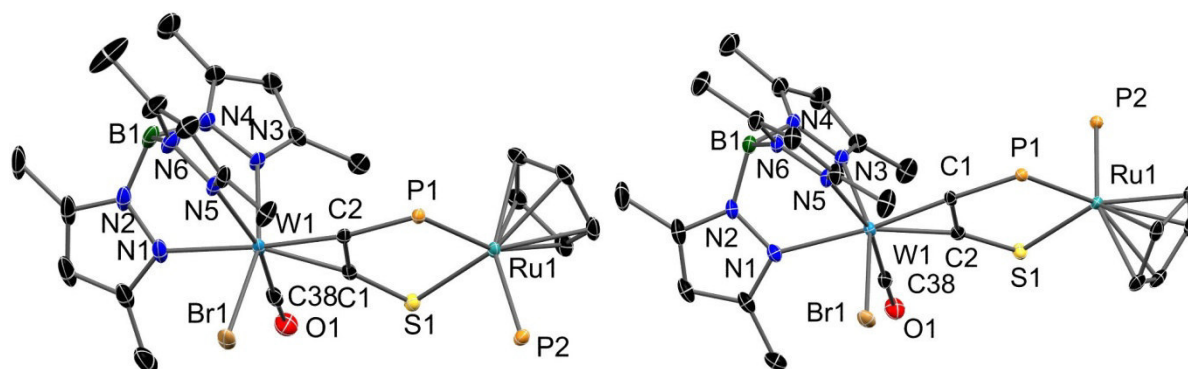


Abbildung 34. Molekülstrukturen von **cis-16^{Br}** (links) und **trans-16^{Br}** (rechts) im Kristall. H-Atome, Phenylsubstituenten an P-Atomen und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Wie auch bei den Iodidkomplexen äußert sich die Diastereomerie in der relativen Lage des Halogenidliganden am Wolfram zu den Phosphan- und Cp-Liganden am Ruthenium. Besonders ersichtlich wird dies in der Seitenansicht der Alkinebene (Abbildung 35), in welcher in **cis-16^{Br}** eine deutliche Abweichung von einer planaren Brücke zu beobachten ist (W-Alkin/ Ru-Alkin- Ebenenwinkel 168,6 °), in **trans-16^{Br}** hingegen mit 180,0 ° völlige Planarität vorliegt. Dies geht mit einem leicht niedrigeren Metall-Metall-Abstand in **cis-16^{Br}** (508,5 pm) im Vergleich zu jenem in **trans-16^{Br}** (515,1 pm) einher, wobei beide Werte für einen vieratomigen Brückenliganden sehr gering ausfallen. Selbst im *Berliner Blau* liegt trotz des zweiatomigen Cyanids als Brückenligand und geringeren Ionenradien des Eisens im Vergleich zu W und Ru ein ähnlicher Metall-Metall-Abstand von etwa 510 pm vor.^[184]

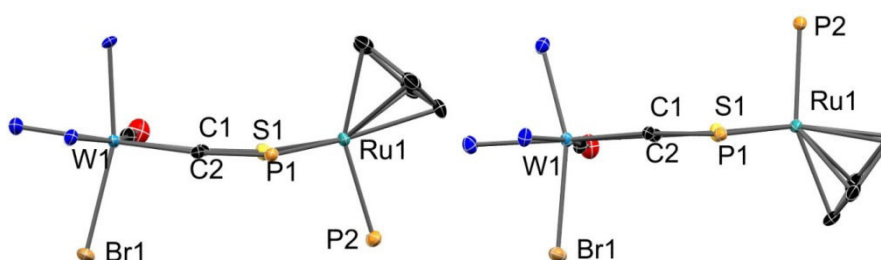


Abbildung 35. Geometrie der zentralen W-Alkin-Ru-Ebene in **cis-16^{Br}** und **trans-16^{Br}**.

Abgesehen von der zentralen Geometrie weisen die Isomere von **16^{Br}** auch in ihren Bindungslängen leichte Unterschiede auf. Auch wenn die meisten Abweichungen bei einem 3 σ -Kriterium keine statistische Signifikanz zeigen, scheinen die Bindungen im *trans*-Isomer im Vergleich meist etwas kürzer zu sein.

4 Redoxisomerie in P,S-Alkin-verbrückten W-Ru-Komplexen

Tabelle 15. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **cis-16^{Br}** und **trans-16^{Br}**. Statistisch signifikante Unterschiede sind fett markiert.

	cis-16^{Br}	trans-16^{Br}
W-Br	258,43(4)	258,42(3)
W-CO	194,9(4)	195,6(3)
W-C _P	202,7(3)	203,6(2)
W-C _S	204,9(3)	204,2(3)
W-N _{trans Br}	218,8(3)	218,6(2)
W-N _{trans CO}	227,2(3)	225,5(2)
W-N _{trans Alkin}	228,1(3)	226,1(2)
CC _{Alkin}	134,7(4)	135,0(4)
P-C _{Alkin}	182,8(3)	181,9(2)
S-C _{Alkin}	169,7(3)	169,5(3)
Ru-P _{Alkin}	230,41(8)	230,50(7)
Ru-S _{Alkin}	239,59(8)	238,55(7)
Ru-P _{Ph₃}	230,38(8)	230,40(7)
Ø Ru-C _{Cp}	223,4	222,3
W-Ru	508,5	515,1
CCP	113,07	111,40
CCS	131,26	130,89
PRuS	86,10	84,48

Die Ligandensphäre des Wolframs zeigt bei den gegebenen Fehlergrenzen in den W-CO und W-C_{Alkin}-Bindungen lediglich nicht signifikante Unterschiede, die sich aber in einem leichten Trans-Effekt auf die jeweils gegenüberliegende W-N-Bindung äußern. Um das Ruthenium zeigen sich in beiden Isomeren fast identische Abstände zum Triphenylphosphan und Ring-Phosphan, was darauf hindeutet, dass der Unterschied im P-Substituenten (Diphenyl und Alkin gegen Triphenyl) auf die Donoreigenschaften des Phosphors einen zu vernachlässigenden Einfluss hat. Die Bindung zum Thiolat ist im *trans*-Isomer allerdings merklich kürzer, auch die durchschnittliche Entfernung zu den C-Atomen des Cp-Rings ist geringer. Dass die anionischen Liganden in **trans-16^{Br}** augenscheinlich fester an das Metall gebunden sind, könnte auf eine sterische Hinderung einer solchen starken Wechselwirkung in **cis-16^{Br}** hindeuten. Die beobachtete leichte Verringerung der Winkel im Brückenliganden für das *trans*-Isomer geht mit der oben beschriebenen Planarität bzw. dem Fehlen derselben in den Isomeren einher.

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

Neben den strukturellen Parametern weisen die Isomere **cis-16^{Br}** und **trans-16^{Br}** auch spektroskopische Unterschiede auf.

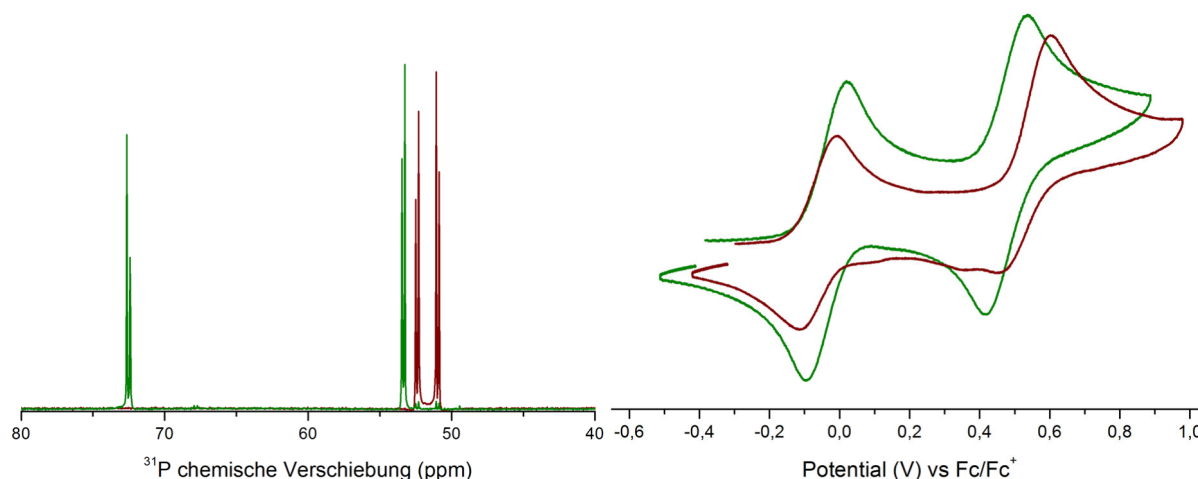


Abbildung 36. ³¹P NMR (links) und CV (rechts) von **cis-16^{Br}** (rot) und **trans-16^{Br}** (grün).

Die wohl bemerkenswerteste Abweichung zwischen den Komplexen ist in ihren ³¹P-NMR-Spektren zu finden. Während die P-Kerne beider Phosphane am Ruthenium im *cis*-Isomer bei etwa 50,6 ppm chemischer Verschiebung in Resonanz treten und zu einem Multiplett zusammenfallen, zeigen die jene im *trans*-Isomer einen deutlich erhöhten Abstand zueinander und eine generelle Tieffeldverschiebung. Gerade das Ring-P-Atom ist dabei mit einer Verschiebung von 70,1 ppm deutlich entschirmt, was angesichts der unveränderten Konnektivität ein geometriebedingter Effekt sein muss. Die bis auf diesen Aspekt starke Ähnlichkeit von **cis-16^{Br}** und **trans-16^{Br}** spiegelt sich in den Cyclovoltammogrammen der Verbindungen wieder. Dabei ist eine erste, reversible Oxidationswelle bei -0,07 V (*cis*) beziehungsweise -0,04 V (*trans*) zu beobachten. Da ähnliche Potentiale sowohl für den W^{II}/W^{III}- als auch den Ru^{II}/Ru^{III}-Übergang in neutralen Komplexen nicht unüblich sind, ist eine Zuordnung der Oxidation zu einem der Metallzentren allein daraus nicht möglich.^{[53][185]} Bei merklich höheren Potentialen von +0,55 V (*cis*) und +0,47 V (*trans*) ist jeweils eine weitere, (teil-)reversible Oxidation der Komplexe zu beobachten.

Ein Vergleich der NMR-Verschiebungen für die Komplexe zeigt auch im Protonenspektrum kleine Unterschiede. So sind sowohl die Methinprotonen als auch die Methylprotonen mit gemittelten 5,64 ppm bzw. 2,18 ppm im *trans*-Isomer im Vergleich zu den 5,74 ppm und 2,30 ppm des *cis*-Isomers leicht hochfeldverschoben. Die IR-

Verschiebungen der CO-Schwingung in DCM-Lösung betragen für das *cis*-Isomer 1903 cm^{-1} und für das *trans*-Isomer 1905 cm^{-1} .

Die chemische Oxidation der getrennten Isomere erfolgte wie am Iodidkomplex **16^I** mit AcFc-BF₄, welches ein Oxidationspotential von +0,27 V gegen Ferrocen aufweist. Für IR-Untersuchungen ist außerdem die Carbonylbande des entstehenden Acetylferrocens bei 1666 cm^{-1} hilfreich.^[186]

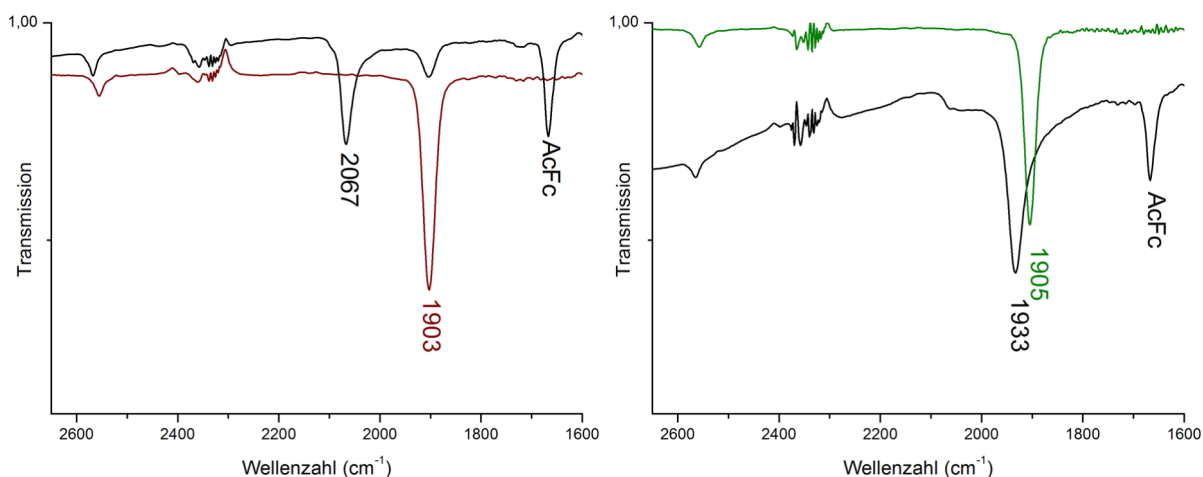


Abbildung 37. IR-Spektren von ***cis*-16^{Br}** (links) und ***trans*-16^{Br}** (rechts) in reduzierter (farbig) und oxidiert (schwarz) Form.

Die IR-Spektren zeigen nach der Oxidation ausgesprochen unterschiedliche Anregungsenergien für die CO-Valenzschwingung (Abbildung 37), die in etwa dem Bild in den Iodidkomplexen **16^I** entsprechen (Abbildung 27). Dabei zeigt ***cis*-16^{Br}** mit einer Verschiebung um 164 cm^{-1} einen typischen Wert für eine W^{II}/W^{III}-Oxidation.^[43] Der einkernige Komplexligand **15^{Br}** zeigt bei Oxidation unter identischen Bedingungen eine Verschiebung um 167 cm^{-1} und bestätigt somit die Zuordnung einer W-Oxidation im *cis*-Isomer. Auch ***trans*-16^{Br}** zeigt eine Erhöhung der Anregungsenergie, allerdings um einen viel geringeren Wert von 28 cm^{-1} , was eine Ru-basierte Oxidation belegt. Dies zeigt, dass das Wolframzentrum zwar von der nun auf dem Komplex befindlichen Ladung durchaus beeinflusst wird, die Oxidation aber nicht an diesem Metallzentrum lokalisiert ist. In Abbildung 37 ist des Weiteren klar ersichtlich, dass die Grundlinie des Spektrums von ***trans*-16^{Br}** in der oxidierten Form zu hohen Wellenzahlen hin deutlich abfällt. Dies liegt an einer bei ca. 3500 cm^{-1} auftretenden, breiten NIR-Bande, auf deren Bedeutung weiter unten eingegangen wird.

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

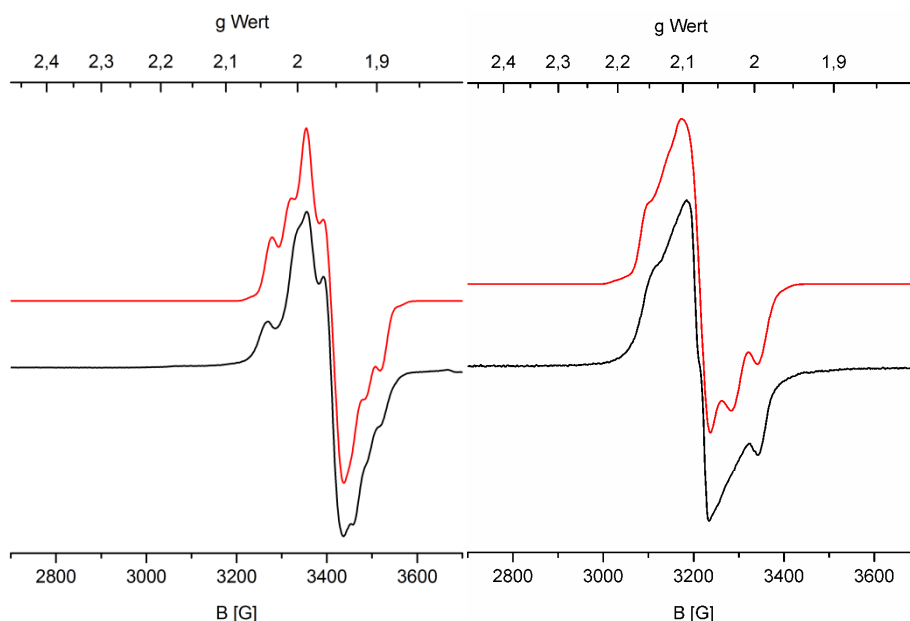


Abbildung 38. EPR-Spektren von **cis-16^{Br}-BF₄** (links) und **trans-16^{Br}-BF₄** (rechts) experimentell (schwarz) und simuliert (rot) in gefrorener CH₂Cl₂-Lösung bei 100 K.

Tabelle 16. g-Werte und Kopplungskonstanten [10^{-4} cm^{-1}] in den simulierten Spektren von **cis-16^{Br}-BF₄** und **trans-16^{Br}-BF₄**.

	[cis-16^{Br}]-BF₄	[trans-16^{Br}]-BF₄
$g_x/ g_y/ g_z$	1,92/ 1,97/ 2,00	2,01/ 2,08/ 2,13
A_{Br}	28/ 18/ 36	-
A_{W}	70/ 37/ 73	-
A_{P1}	-	51/ 16/ 26
A_{P2}	-	13/ 10/ 48
A_{Ru}	-	20/ 14/ 27

Um die Regioselektivität weiter zu untersuchen und das Vorhandensein eines nicht-metallbasierten Radikals im *trans*-Isomer auszuschließen, wurde an beiden Kationen EPR-Spektroskopie betrieben. Das Spektrum von **cis-16^{Br}-BF₄** zeigt einen für W^{III} (d³) typischen mittleren g-Wert von 1,96.^[43] In der Feinstruktur sind deutliche Hyperfeinkopplungen zum Bromidliganden (Triplettaufspaltung) und eine merkliche Kopplung zum ¹⁸³W-Kern (S = 1/2, natürliche Häufigkeit ca. 14 %) zu finden. Für Ru^{III} in **trans-16^{Br}-BF₄** ist als d⁵-System ein höherer g-Wert zu erwarten^[187] und wurde mit 2,07 auch gefunden. Die Ru-basierte Oxidation wird zusätzlich durch Kopplungen zu den P-

Kernen in direkter Nachbarschaft des Metalls und eine weitere Kopplung zum Rutheniumkern ($^{99}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$, $S = 5/2$, gemeinsame natürliche Häufigkeit 30 %) aufgezeigt. Gemeinsam mit dem Befund aus den IR-Spektren ist somit klar von einer regioselektiven Oxidation von **cis-16^{Br}** am Wolfram und **trans-16^{Br}** am Ruthenium auszugehen.

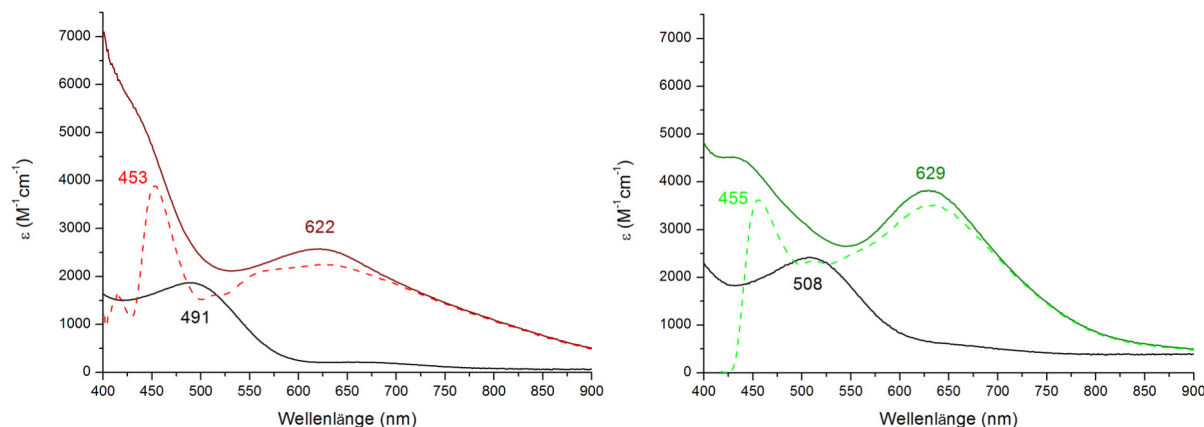


Abbildung 39. UV/VIS-Spektren von **cis-16^{Br}** (links) und **trans-16^{Br}** (rechts) in reduzierter (schwarz) und oxidiert (farbig) Form. Die hellere, gestrichelte Linie entspricht dem Differenzspektrum der oxidierten Spezies und Acetylferrocen.

Bei den Oxidationsreaktionen ist optisch ein deutlicher Farbumschlag zu beobachten. Während das neutrale *cis*-Isomer bei 491 nm absorbiert und ziegelrot erscheint, ist die Lösung des *trans*-Isomers mit einer Absorption von 508 nm eher rot-violett. Damit befinden sich diese Banden 9 bzw. 11 nm unter jenen der entsprechenden Iodid-Komplexe **cis-/trans-16^I**. Nach Zugabe des Oxidationsmittels verschwinden die blau/grünen Absorptionen und es treten neue bei 622 (*cis*) bzw. 629 nm (*trans*) auf, was mit einer intensiven Grünfärbung der Lösung einhergeht. Zu beachten ist dabei jedoch, dass in der Lösung nun auch das deutlich orangefarbene Acetylferrocen vorliegt. Dieses wurde deshalb unter identischen Bedingungen getrennt vermessen und sein Spektrum jeweils von den gemessenen Spektren der oxidierten Verbindungen abgezogen. Die entsprechenden Differenzspektren sind in Abbildung 39 gestrichelt dargestellt und beinhalten neben der bereits vorher sichtbaren Bande je eine weitere bei deutlich höheren Energien (453 und 455 nm), welche vorher vom an dieser Stelle absorbierenden Acetylferrocen überlagert und somit nicht aufgelöst waren. Aus dem Spektrum von **cis-16^{Br}-BF₄** ist des Weiteren die geringe Stabilität des Kations ersichtlich, da sich bei etwa 550 nm ein weiteres Absorptionsmaximum eines Zersetzungsproduktes ausbildet.

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

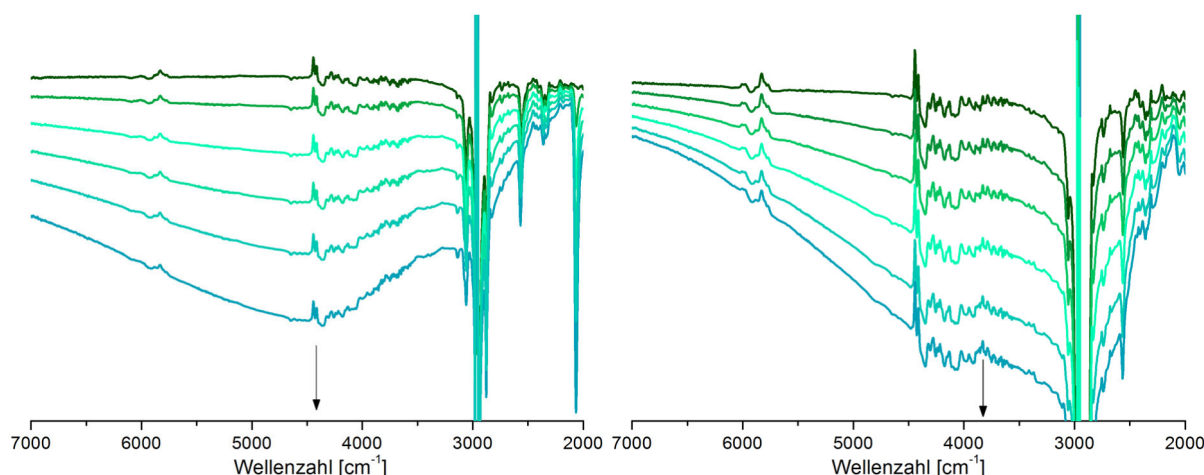


Abbildung 40. NIR-Spektren von *cis*-16^{Br}-BF₄ (links) und *trans*-16^{Br}-BF₄ (rechts) aus Spektro-Elektro-Chemie-Messungen.

Der Spektralbereich zwischen sichtbarem Licht (Abbildung 39) und IR (Abbildung 37) wurde durch NIR-Messungen untersucht, da in diesem Bereich üblicherweise Intervallenzbanden zu finden sind. Die Anregung von einem Wolfram- zu einem Ruthenium-basierten Radikal im *cis*-Isomer findet bei einer Energie von etwa 4400 cm⁻¹ statt und liegt damit deutlich oberhalb des entgegengesetzten Übergangs im *trans*-Isomer bei etwa 3400 cm⁻¹. Dies spricht klar dafür, dass der energetische Unterschied zwischen Ru^{III}- und W^{III}- *trans*-16^{Br} deutlich kleiner ist als jener zwischen W^{III}- und Ru^{III}- *cis*-16^{Br}. Rechnungen bestätigen eine geringere Energielücke zwischen HOMO und HOMO-1 im *trans*-Isomer des Neutralkomplexes (s. Abschnitt 4.4). Des Weiteren wird dies durch die Tatsache unterstützt, dass der zweite Oxidationsschritt im CV für *cis*-16^{Br} um 0,08 V höhere Potentiale verlangt als jener in *trans*-16^{Br} und Ru-basiert stattfindet.

Um klar zu zeigen, was bei der zweiten Oxidation stattfindet, wäre die Isolierung der kationischen Verbindungen nach stöchiometrischer Oxidation wünschenswert. Wie auch aus den Untersuchungen an Diphosphankomplexen bekannt ist (Abschnitt 3.1), zersetzen sich die W^{III}-Spezies allerdings bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb von Minuten. Genau dieses Verhalten zeigt sich auch bei *cis*-16^{Br}, während das Ru-Kation *trans*-16^{Br} erst über Stunden zu Zersetzungsprodukten reagiert. Einige von letzteren konnten für beide Isomere durch Massenspektrometrie identifiziert werden und sind in Tabelle 17 dargestellt. Dabei finden sich die meisten der zugeordneten Spezies in beiden Isomeren wieder, zwei allerdings nur in einem der Ansätze.

4 Redoxisomerie in P,S-Alkin-verbrückten W-Ru-Komplexen

Schema 33. Zersetzung der Kationen der Isomere von **16^{Br}**.

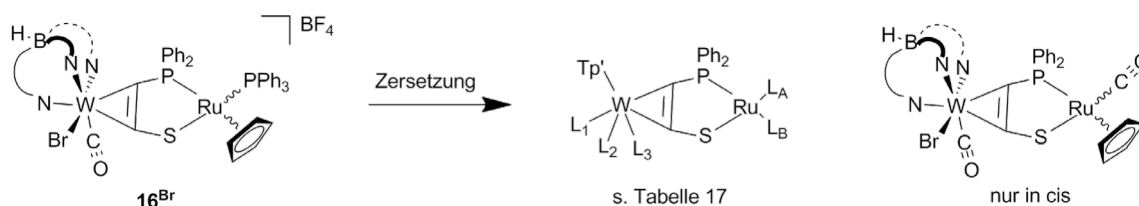


Tabelle 17. In der MS gefundene und identifizierte Zersetzungsprodukte.

L ₁	L ₂	L ₃	L _A	L _B	berechnet	gefunden (<i>cis</i>)	gefunden (<i>trans</i>)
CO	Br	-	Cp	PPh ₃	1258,124	1258,133	1259,131
CO	Br	F	Cp	PPh ₃	1277,122	1277,134	1277,124
-	Br	Cl	PPh ₃	PPh ₃	1462,149	1462,163	1462,165
CO	Br	Cl	Cp	PPh ₃	1293,093	-	1293,118
CO	Br	-	Cp	CO	1024,028	1024,044	-

Neben dem Eduktkomplex bei $m/z = 1258,124$ konnten in den Zersetzungsprodukten der Kationen beider Isomere jeweils siebenfach W-koordinierte Spezies mit CO, Br und F als Liganden beobachtet werden. Dies liefert einen Hinweis auf dem Ablauf der Zersetzungsreaktion, indem der Angriff des BF_4 ans Wolfram und der Verlust des Carbonyls offensichtlich nicht konzertiert ablaufen. Auch das Lösungsmittel DCM muss an einigen Pfaden der Zersetzung beteiligt sein, da keine weitere Chloridquelle im System vorliegt und trotzdem Chloridkomplexe gefunden wurden.

Von besonderer Bedeutung und signifikantester Unterschied zwischen den untersuchten Gemischen ist das Auftreten der Ru-CO-Spezies mit $m/z = 1024,028$ im abreagierten *cis*-Isomer und ihr Fehlen im abreagierten *trans*-Isomer. Da nur in **cis-16^{Br}** ein schneller Angriff des Anions an das Wolfram abläuft, werden auch nur hier genug CO-Moleküle in Lösung gebracht, um die gefundene Spezies durch PPh_3 -CO-Austausch bilden zu können. Die langsamere Zersetzung des *trans*-Isomers kann auch als Begründung herangezogen werden, um das Ausbleiben der CO, Br und Cl-Koordination ($m/z = 1293,093$) in **cis-16^{Br}** zu erklären. Nur wenn, wie es in **trans-16^{Br}** der Fall ist, der Angriff des BF_4 durch mangelnde Labilität des Carbonyls am hier vorliegenden W^{II} nicht die Kinetik dominieren kann, könnte ein zweiter Pfad unter DCM-Beteiligung zu nachweisbaren Mengen dieser Spezies führen.

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

Angeichts der raschen Zersetzung der einfachen Kationen wurde an Stelle einer zweiten, chemischen Oxidation die IR-Spektro-Elektro-Chemie (IR-SEC) als Mittel gewählt, um die wahrscheinlich noch labileren zweifach kationischen Spezies zu untersuchen.

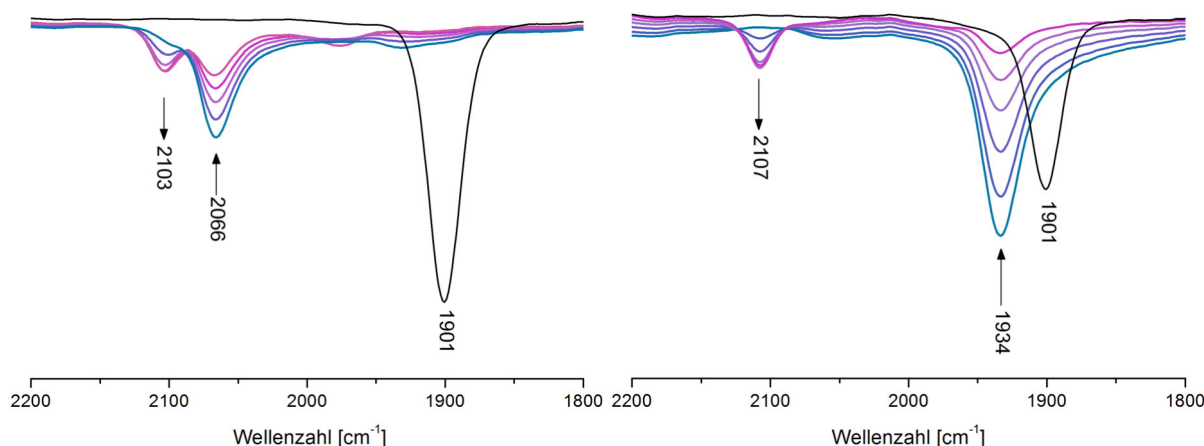


Abbildung 41. IR-SEC-Messungen der zweiten Oxidation von $[\text{cis-16}^{\text{Br}}]^+$ zu $[\text{cis-16}^{\text{Br}}]^{2+}$ (links) und $[\text{trans-16}^{\text{Br}}]^+$ zu $[\text{trans-16}^{\text{Br}}]^{2+}$ (links) in 0,26 M $n\text{Bu}_4\text{-PF}_6$ in DCE. Farbverlauf von blau nach rot, zum Vergleich ist jeweils das Spektrum der neutralen Spezies im selben Lösungsmittel schwarz mit dargestellt.

Tatsächlich ist beim Anlegen hoher Potentiale eine Verkleinerung der Banden der einfachen Kationen zu beobachten, während eine kleine neue Bande bei gut 2100 cm^{-1} zu wachsen beginnt. Dabei ist deutlich ersichtlich, dass die Differenz der Anregungsenergien für die CO-Valenzschwingung fast vollständig verschwindet. Während **cis-16^{Br}** bei seiner ersten, W-basierten Oxidation eine Wellenzahlverschiebung von 165 cm^{-1} erfährt, liegt bei der zweiten eine Differenz von 37 cm^{-1} vor. In **trans-16^{Br}** hingegen führt die erste, Ru-basierte Oxidation zu einer Verschiebung um 33 cm^{-1} , die zweite zu einer von 173 cm^{-1} . Daraus lässt sich klar ableiten, dass das zunächst in der Oxidationsstufe +2 verbliebene Metallzentrum in diesem Schritt oxidiert wird. Die leichte Abweichung zu den in Abbildung 37 gezeigten Wellenzahlen ist dabei auf den Wechsel des Lösungsmittels von DCM in der chemischen Oxidation zu 1,2-Dichlorethan in der SEC zurückzuführen. Die hohen Wellenzahlen und geringe Intensität der Banden unterstreichen die Instabilität der Dikationen, weshalb auf weitere Untersuchungen an den Spezies verzichtet wurde.

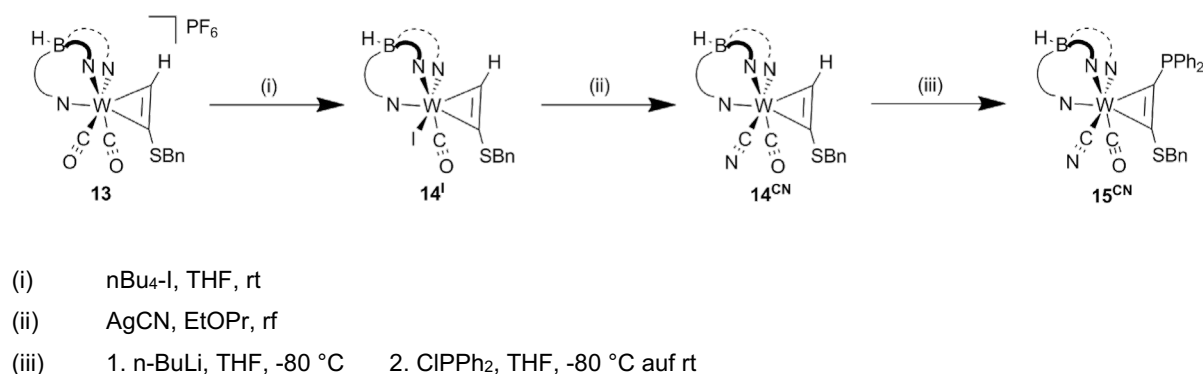
Zusammenfassend lässt sich zu den spektroskopischen Untersuchungen an **16^{Br}** sagen, dass eine klar regioselektiv ablaufende Oxidation beobachtet wurde. Aus Betrachtung

der Redoxpotentiale und NIR-Messungen lässt sich dabei ableiten, dass ein Ru-basiertes Kation im Komplex mit *cis*-Geometrie ungünstiger ist als ein W-basiertes Kation im Komplex mit *trans*-Geometrie. Durch ausreichend hohe Potentiale in der SEC konnte allerdings die jeweils an beiden Metallen oxidierte Form nachgewiesen werden. Das Verhalten der Redoxisomerie konnte somit sowohl an Iodid- als auch Bromid-Komplexen nachgewiesen werden, was zeigt, dass die Ursache des Effektes nicht durch marginale Änderungen in der Ligandensphäre durchbrochen werden kann. Um nun die Stärke des geometrischen Einflusses auf das Redoxverhalten weiter zu untersuchen, sollten an Stelle der sich ähnlichen Halogenide I⁻ und Br⁻ Liganden verwendet werden, die einen starken Einfluss auf das W^{II}/W^{III} Redoxpotential ausüben.

4.3.2 W-Cyanid-Komplexe

Wie von den Diphosphankomplexen (Abschnitt 3.3) bekannt ist, zeigen die W-Komplexe mit X = CN im Vergleich zu jenen mit X = Halogenid deutlich erhöhte Redoxpotentiale, was auf die starke π -Akzeptorfähigkeit der antibindenden Orbitale der CN-Dreifachbindung zurückzuführen ist. In Bezug auf die Redoxisomerie sollte dies eine W-zentrierte Oxidation erschweren. Die benötigten Syntheseschritte ähneln den in vorherigen Abschnitten diskutierten, wobei aus **13** zunächst der Iodidkomplex **14^I** hergestellt und dieser dann bei hohen Temperaturen mit Silbercyanid umgesetzt wird. Nach diesem fast quantitativ ablaufenden Schritt wird wie üblich das Phosphan durch elektrophile Substitution eingeführt.

Schema 34. Darstellung des P,S- Komplexliganden **15^{CN}**.



4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

Bereits der H,SBn-Alkin-substituierte Komplex **14^{CN}** zeigt im Vergleich zur Mutterverbindung **14^I** einen interessanten Effekt im ¹H-NMR-Spektrum. Während die im Rückgrat halogenidsubstituierten Vertreter scharfe Signale zeigen, sind einige im CN-Komplex stark verbreitert. Bekanntermaßen liegt das Alkin mit dem Carbonylliganden in einer Ebene, da so die durch die π-Rückbindung verlorenen Elektronendichte am Metall zum Teil ausgeglichen wird.^[44] Im Cyanidkomplex liegen jedoch zwei π-Akzeptoren vor, was eine Viertelrotation des Alkins zwischen zwei Lagen ermöglichen könnte. Verwendet man statt des schwach wechselwirkenden Lösungsmittels Chloroform-d das aromatische Toluol-d₈, werden die Signale schärfer. Dies wäre plausiblerweise durch eine Einschränkung der Alkinbewegung durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu erklären.

Der P,S-Komplexligand **15^{CN}** unterscheidet sich in seinen chemischen und spektroskopischen Eigenschaften deutlich von den Iodid- und Bromid-Analoga **15^I** und **15^{Br}**. Zunächst überwiegt im Gegensatz zu den Halogenidkomplexen beim CN-Komplex **15^{CN}** eines der beiden möglichen Rotationsisomere deutlich, obwohl in der Ausgangsverbindung **14^{CN}** beide vorliegen. Die niedrigen CH₂-Verschiebungen der Benzylschutzgruppe im ¹H-NMR legen die Vermutung nahe, dass es sich dabei um das *syn*-P,CO-Isomer handelt, in welchem die CH₂-Gruppe am Schwefel durch räumliche Nähe zum Tp'-Liganden abgeschirmt ist. Damit geht einher, dass die Ausbeute bei der elektrophilen Einführung des Phosphans (Schema 34, iii) am Cyanidkomplex nur ca. 40 % beträgt, während bei den Halogeniden bis zu 80 % erreicht werden. Es ist daher zu vermuten, dass das im P,S-Komplex nicht mehr auftretende Isomer unerwünschte Nebenreaktionen eingeht.

Tabelle 18. Ausgewählte spektroskopische Daten der P,S-Komplexliganden **15^{Br}**, **15^I** und **15^{CN}**.

	15^{Br}	15^I	15^{CN}
δ(³¹ P) [ppm]	16,8/ 17,7	18,0/ 18,3	16,5
ν _{CO} [cm ⁻¹]	1917	1923	1933
E _{1/2} [V]	-0,03	+0,03	+0,23

Die ³¹P-Verschiebungen der drei Komplexliganden weisen kaum signifikante Unterschiede auf, wobei das mit dem elektronenarmen W-Zentrum in **15^{CN}** assoziierte Phosphan eine nur leicht niedrigere Verschiebung zeigt als diejenigen in den Halogenidkomplexen. Da die Ruthenium-Seite der gewünschten zweikernigen Komplexe möglichst unbeeinflusst bleiben soll, ist dies auch von Vorteil. Sowohl in den

Schwingungsspektren als auch in der CV weisen die Halogenide **15^{Br}** und **15^I** kleine Unterschiede zu einander auf, wobei der Bromidkomplex etwas elektronenreicher ist. Das W^{II}/W^{III}-Redoxpotential zeigt durch die CN-Substitution in **15^{CN}** einen deutlichen Anstieg um 0,20 V im Vergleich zum Iodid- und sogar 0,26 V zum Bromidkomplex. Weniger ausgeprägt ist dieses Verhalten in den Veränderungen der CO-Valenzschwingung.

Mit dem einkernigen Komplex wurde die Synthese der zweikernigen Verbindungen **cis-16^{CN}** und **trans-16^{CN}** unter den etablierten Bedingungen (Schema 29) erfolgreich durchgeführt. Auch die Trennung der Isomere gelingt hier wieder durch Säulenchromatographie, wobei allerdings wie bei den meisten Lewis-basischen Komplexen (hier N-Elektronenpaar des Cyanids) ein ebenfalls Lewis-basisches Lösungsmittel benötigt wird, in diesem Falle reiner Diethylether. Die getrennten Diastereomerenpaare konnten in der Folge kristallisiert werden.

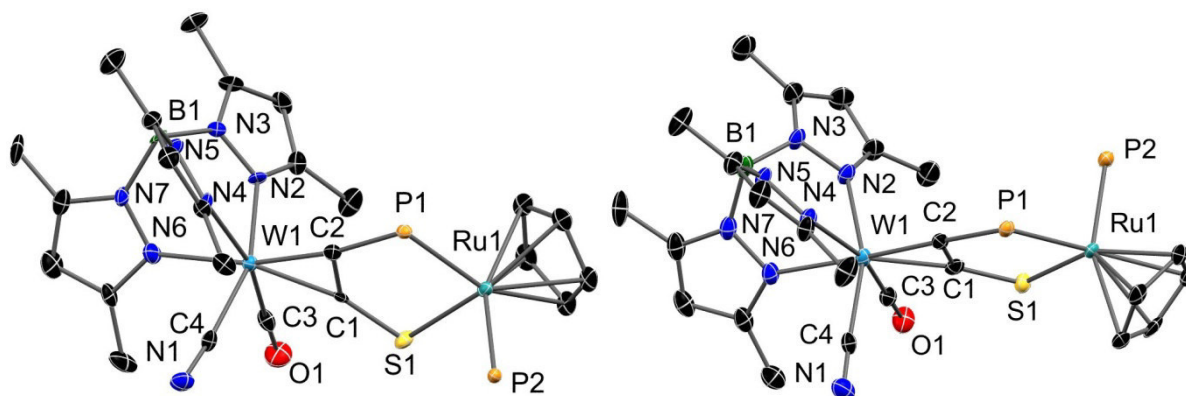


Abbildung 42. Molekülstrukturen von **cis-16^{CN}** und **trans-16^{CN}** (rechts) im Kristall. H-Atome, Phenylsubstituenten an P-Atomen und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Wie aus Abbildung 42 deutlich wird, bleibt das prinzipielle Strukturmotiv der Isomere durch den Austausch des Halogenids gegen Cyanid erhalten, der Ligand verhält sich also entsprechend seiner Einstufung als Pseudohalogenid.^[188] Die strukturellen Unterschiede zwischen den Isomeren erweisen sich allerdings aufgrund der recht großen Fehlerbereiche für das *cis*-Isomer als häufig nicht signifikant.

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

Tabelle 19. Vergleich ausgewählter Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in den Isomeren von **cis-16^{CN}** und **trans-16^{CN}** mit jenen der analogen Bromide. Auffällige Unterschiede sind fett markiert.

	cis-16^{Br}	trans-16^{Br}	cis-16^{CN}	trans-16^{CN}
W-X	258,43(4)	258,42(3)	213,8(8)	214,0(4)
W-CO	194,9(4)	195,6(3)	194,9(8)	196,1(5)
W-C _P	202,7(3)	203,6(2)	202,5(7)	202,9(4)
W-C _S	204,9(3)	204,2(3)	205,9(7)	203,7(4)
W-N _{trans} X	218,8(3)	218,6(2)	219,3(6)	220,8(3)
W-N _{trans} CO	227,2(3)	225,5(2)	224,4(6)	224,7(4)
W-N _{trans} Alkin	228,1(3)	226,1(2)	224,3(6)	223,7(3)
CC _{Alkin}	134,7(4)	135,0(4)	137,3(10)	135,1(6)
P-C _{Alkin}	182,8(3)	181,9(2)	181,8(7)	181,9(4)
S-C _{Alkin}	169,7(3)	169,5(3)	167,6(7)	169,5(4)
Ru-P _{Alkin}	230,41(8)	230,50(7)	233,45(19)	230,20(11)
Ru-S _{Alkin}	239,59(8)	238,55(7)	239,28(19)	238,55(11)
Ru-P _{Ph3}	230,38(8)	230,40(7)	230,43(17)	230,93(11)
Ø Ru-C _{Cp}	223,4	222,3	222,3	222,1
W-Ru	508,5	515,1	509,7	514,4
CCP	113,07	111,40	113,79	111,63
CCS	131,26	130,89	131,23	130,56
PRuS	86,10	84,48	86,48	84,49

Auffällig ist zunächst, dass die durchschnittlich kleineren Bindungslängen im *trans*-Isomer im Gegensatz zu den Bromidkomplexen nicht zu beobachten sind. Der einzige tatsächlich signifikante Unterschied in den Atomabständen liegt in der Ru-P_{Alkin}-Bindung, die im *cis*-Isomer um etwa 3 pm verlängert ist. Ergiebiger zeigt sich der Vergleich der jeweiligen Isomere mit jenen des Bromid-Komplexes. Neben dem offensichtlichen Unterschied der Bindungslängen zum jeweiligen X-Liganden ist vor allen Dingen die Wolfram-Seite des Komplexes beeinflusst. Während die dem Carbonyl- und Alkinliganden gegenüberliegenden W-N-Bindungen in den elektronenreicheren Bromidkomplexen merklich verlängert sind, zeigt die W-N_{trans} CN-Bindung den entgegengesetzten Effekt. Dies zeigt sehr deutlich, dass der elektronisch verarmende Einfluss des Cyanids nicht etwa auf eine schlechte σ -Donor, sondern auf seine hohe π -Akzeptorfähigkeit zurückzuführen ist (vgl auch die Trends der dppa-Komplexe **5^X**, Abschnitt 3.5). Abgesehen von diesen Veränderungen zeigen sich als weitere nur die bereits genannte Aufweitung der Ru-P_{Alkin}-Bindung und der CC-Bindung im Alkin, wobei

sich diese Unterschiede nur im Vergleich der *cis*-Isomere äußern. Das ist insofern den Erwartungen entsprechend, als dass das *cis*-Isomer von der Veränderung auch beeinflusst werden soll. Da ***trans*-16^{Br}** mit Bromidsubstituent am Wolfram die Ru-basierte Oxidation zeigte, ist diese in ***trans*-16^{CN}** mit erhöhtem W^{II}/W^{III}-Potential sowieso zu erwarten. Der W-oxidierte Komplex ***cis*-16^{Br}** hingegen soll durch die CN-Substitution zur Ru-Oxidation gezwungen werden, was plausiblerweise mit deutlicheren strukturellen Unterschieden in diesem Isomer einhergehen müsste.

Besonders klar zeigt sich aus den Winkeln und Metall-Metall-Abständen (Tabelle 19 unten), dass die zentrale Geometrie des Brückenliganden vom W-Coliganden unbeeinflusst erscheint. Die Unterschiede zwischen den jeweiligen *cis*-Isomeren und *trans*-Isomeren mit verschiedenen Liganden (Br⁻ und CN⁻) ist dabei um eine Größenordnung geringer ausgeprägt als jene zwischen den jeweiligen Diastereomerenpaaren. In den W-Alkin/ Ru-Alkin-Ebenenwinkeln spiegelt sich ebenfalls der in den Bromidkomplexen beobachtete Trend (168,6 ° in ***cis*-16^{Br}** und 180,0 ° in ***trans*-16^{Br}**) mit deutlich von der Planarität abweichenden 172,9 ° (***cis*-16^{CN}**) und nahezu planaren 178,1 ° (***trans*-16^{CN}**) wieder. Die geringere Abweichung von der Planarität für das *cis*-Isomer bei X = CN passt aber gut zum gewünschten Effekt, sein Verhalten dem von ***trans*-16^{Br}** anzupassen.

Spektroskopische Untersuchungen mit NMR, IR und CV zeigen ein ähnliches, aber vom Cyanidliganden deutlich beeinflusstes Verhalten von **16^{CN}** in Bezug auf den elektronenreicheren Bromid-Komplex **16^{Br}**.

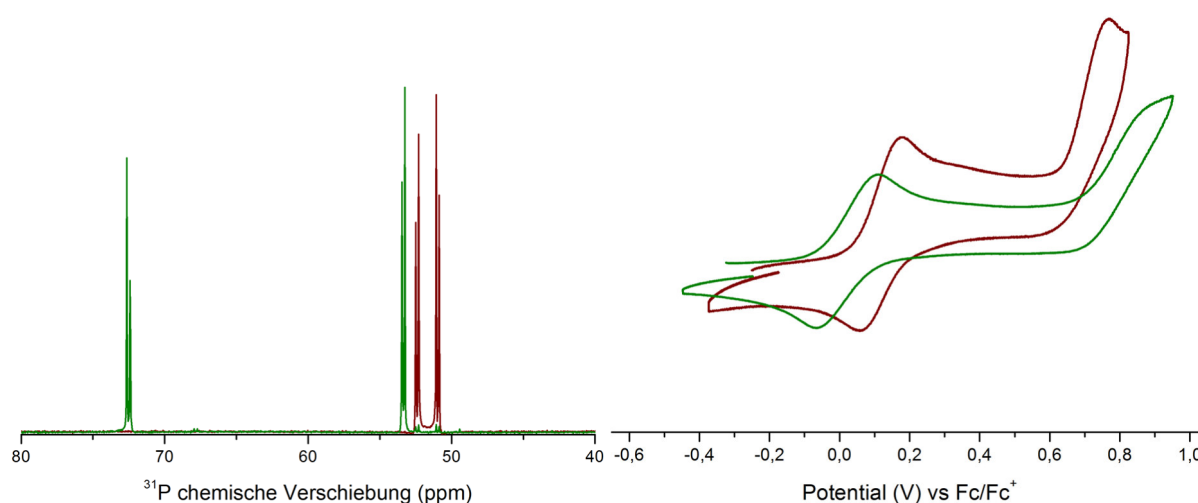


Abbildung 43. ³¹P NMR (links) und CV (rechts) von ***cis*-16^{CN}** und ***trans*-16^{CN}** (grün).

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

Während die prinzipielle Struktur des ^{31}P -Spektrum nach dem Ligandenaustausch zwar erhalten bleibt, kommt es im Vergleich zum Bromid zu minimal erhöhten chemischen Verschiebungen. Dabei ist das Signal des Ru-PPh₃ bei niedrigeren Verschiebungen so gut wie gar nicht beeinflusst ($\Delta = +0,4$ ppm in *cis* und $-0,3$ ppm in *trans*), während die weiter im Tieffeld befindlichen Ring-P-Signale mit einer Differenz von $+1,8$ ppm (*cis*) und $+2,4$ ppm (*trans*) aufgrund ihrer Nähe zum Wolfram etwas stärker manipuliert sind.

Im CV zeigen beide Isomere von **16^{CN}** nur eine reversible Oxidationswelle, während die zweite Oxidation offenbar irreversibel abläuft. Das *cis*-Isomer erfährt dabei für die erste Oxidation eine Potentialerhöhung um $+0,19$ V im Vergleich zum analogen Bromidkomplex, was einem etwas niedrigeren Effekt als auf den einkernigen Komplexliganden **15^{Br}** zu **15^{CN}** ($+0,26$ V) entspricht. Angesichts des im Gegensatz zu **15^{CN}** vorhandenen zweiten Metallzentrums, welches einen Teil der Ladung abfangen kann, ist dies auch zu erwarten. Diese Beteiligung des zweiten Metalls zeigt sich auch durch die merkliche Verschiebung der [W]-CO-Bande im Ru-basierten Kation **trans-16^{Br}-BF₄**. Das *trans*-Isomer des zweikernigen Cyanidkomplexes **trans-16^{CN}** weist im Gegensatz zu den $+0,19$ V des *cis*-Isomers eine deutlich geringere Verschiebung um nur $+0,06$ V im Vergleich zum analogen Bromidkomplex auf. Da hier von vornherein von einer Ru-basierten Oxidation ausgegangen werden kann und sich der elektronenziehende Ligand an W befindet, ist ein solch kleiner Wert nicht unerwartet. Auf die unterschiedlichen Einflüsse auf die Redoxpotentiale wird in Abschnitt 4.4 näher eingegangen. Beide getrennte Isomere von **16^{CN}** wurden in der Folge chemisch oxidiert und IR- sowie EPR-spektroskopisch untersucht.

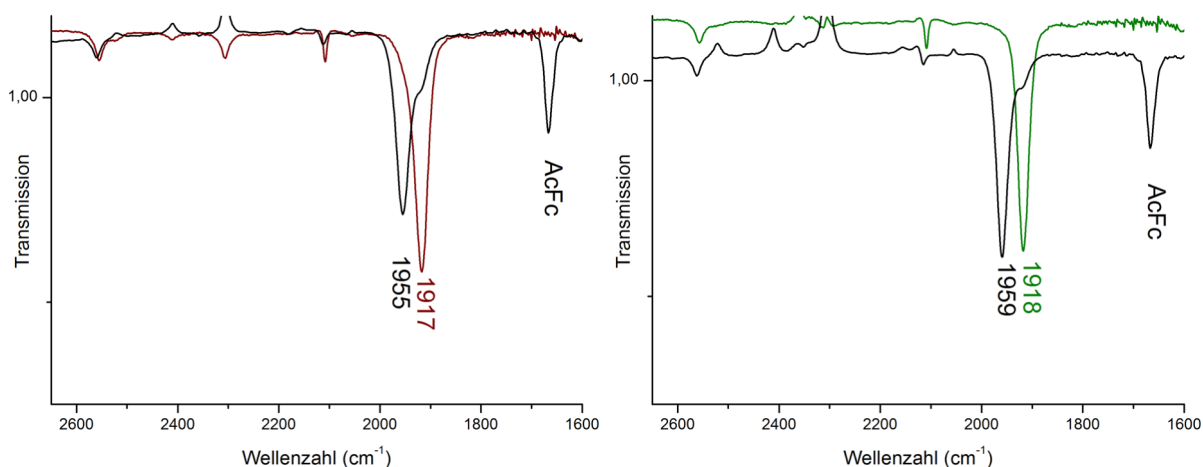


Abbildung 44. IR-Spektren von **cis-16^{CN}** und **trans-16^{CN}** (rechts) in reduzierter (farbig) und oxidiert (schwarz) Form.

Im IR-Spektrum zeigen die Zweikerner in ihrer reduzierten Form CO-Anregungsenergien 14 bzw. 13 cm^{-1} über denjenigen der Bromidkomplexe, während der Austausch beim Einkerner $\mathbf{15^{Br}}$ zu $\mathbf{15^{CN}}$ eine Verschiebung um 16 cm^{-1} verursachte. Während nach Oxidation ***trans*-16^{Br}** eine Verschiebung um 28 cm^{-1} erfährt, sind am Cyanid ***trans*-16^{CN}** 41 cm^{-1} zu verzeichnen. Die Verschiebung spricht zweifelsfrei für eine Ru-basierte Oxidation, wie sie im Komplex mit trans-Geometrie auch schon beim Bromid zu beobachten war. Das in dieser Hinsicht interessantere ***cis*-16^{Br}**, welches im Bromidkomplex nach Oxidation eine um 164 cm^{-1} erhöhte Anregungsenergie für die CO-Schwingung zeigte, erfährt im Cyanidkomplex nur 38 cm^{-1} und damit eine klar Ru-basierte Oxidation. Der durch den Cyanidliganden ausgeübte Zwang in die Richtung einer solchen Spezies ist also offensichtlich hinreichend stark, um die eigentlich bevorzugte W^{III}-Spezies bei Raumtemperatur in Lösung für ***cis*-16^{CN}-BF₄** unerreichbar zu machen.

Der am Wolfram befindliche Cyanidligand fungiert neben seinem elektronischen Effekt als zumindest qualitative IR-Sonde, auch wenn er weniger sensitiv auf eine Oxidation seines Metalls reagiert als das isoelektronische Carbonyl. So zeigt der Diphosphankomplex **5^{CN}** (Abschnitt 3.3) nach Oxidation eine Verschiebung der CN-Schwingung um 20 cm^{-1} , während in den Isomeren von **16^{CN}** nur 4 (*cis*) bzw. 7 cm^{-1} (*trans*) zu beobachten sind.

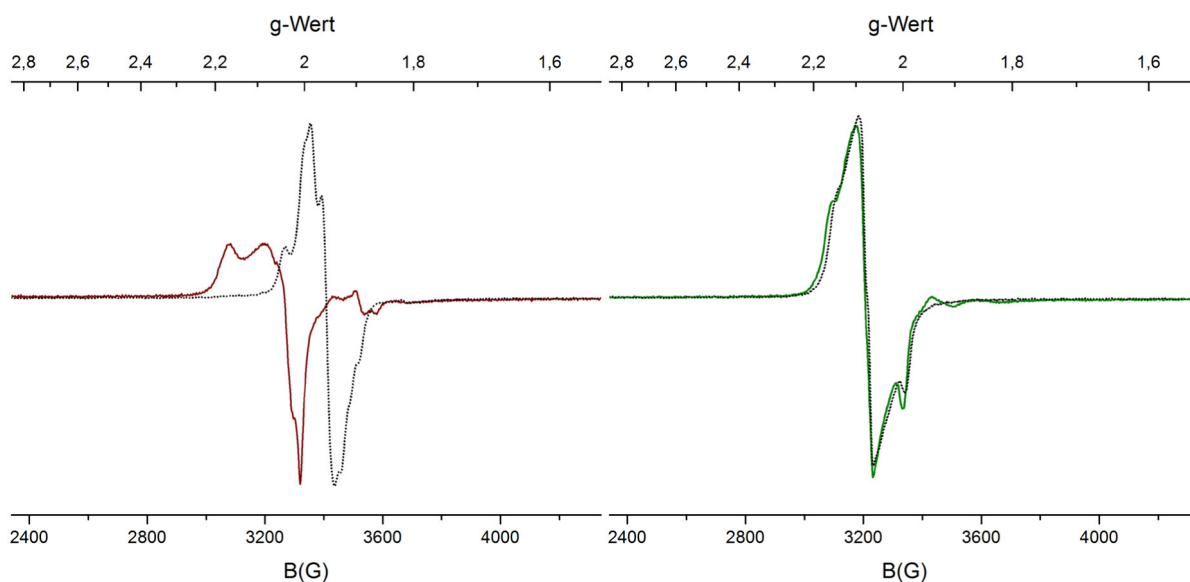


Abbildung 45. Experimentelle EPR-Spektren von ***cis*-16^{CN}-BF₄** (links) und ***trans*-16^{CN}-BF₄** (rechts) in gefrorener CH₂Cl₂-Lösung bei 100 K. Die Spektren der jeweiligen Bromidkomplexe sind schwarz gepunktet dargestellt.

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

Im EPR-Spektrum zeigt sich für beide Isomere die für Ru-Kationen typische Hyperfeinaufspaltung und experimentelle g-Werte von 2,07 (*cis*) und 2,08 (*trans*), was genau dem Verhalten von ***trans*-16^{Br}-BF₄** entspricht. Besonders auffällig ist dies beim Vergleich mit den Spektren der Bromidverbindungen. So zeigt ***trans*-16^{CN}-BF₄** das de facto identische Spektrum wie ***trans*-16^{Br}-BF₄**, während für ***cis*-16^{CN}-BF₄** im Vergleich zum Bromid ***cis*-16^{Br}-BF₄** eine eindeutige Verschiebung zu höheren g-Werten zu beobachten ist. Die Hyperfeinkopplungsstruktur der Isomere des Cyanids **16^{CN}** unterscheidet sich qualitativ nicht stark, wohl aber in den Kopplungskonstanten. Da in den Neutralverbindungen auch die P_{Alkin}-Ru-Bindungen einen signifikanten Unterschied zeigen (Tabelle 19), erscheint eine solche Veränderung der Kopplungskonstanten zwischen den Isomeren aber plausibel. Das im Spektrum des *cis*-Isomers bei einem g-Wert von rund 1,85-1,9 auftretende, kleine Signal ist mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf das ungepaarte Elektron des oxidierten Zweikerners zurückzuführen. Stattdessen entspricht der Wert in etwa literaturbekannten von Ferroceniumverbindungen, so dass vermutlich das Oxidationsmittel AcFc-BF₄ etwas überstöchiometrisch zugegeben wurde.^[189]

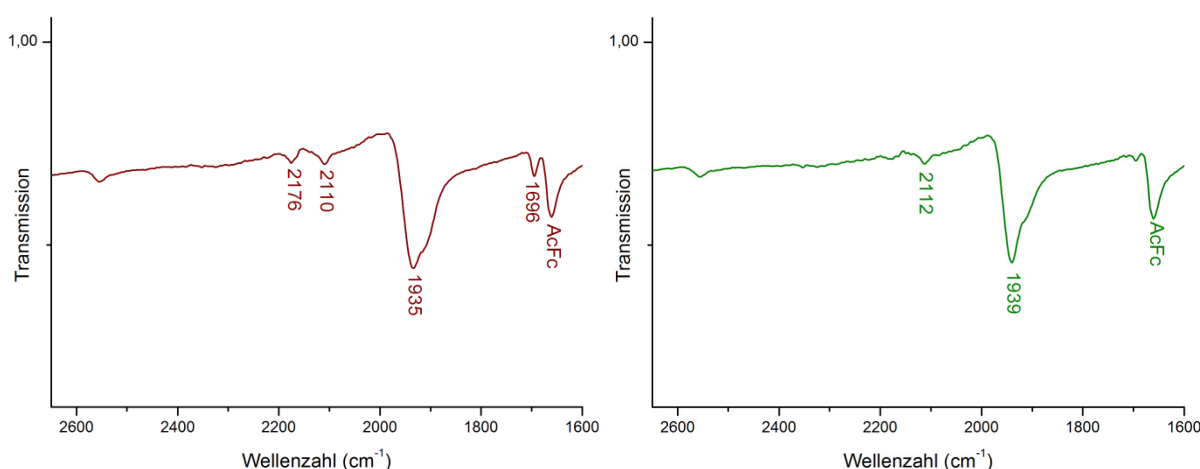


Abbildung 46. ATR-Spektren von ***cis*-16^{CN}-BF₄** (links) und ***trans*-16^{CN}-BF₄** (rechts).

Um sicherzugehen, dass sich die gelungene Aufhebung der Redoxisomerie nicht nur auf das Verhalten in Lösung bezieht, wurden auch ATR-Spektren der Kationen aufgenommen. Beide Verbindungen zeigen dabei eine Mischung aus oxidierten Spezies mit etwas durch Zersetzung zum Ausgangskomplex re-reduzierter Form. Im *cis*-Isomer ist zunächst klar zu sehen, dass neben der Carbonylbande des Acetylferrocens auch eine kleine Bande bei etwas höheren Wellenzahlen (1696 cm⁻¹) zu finden ist, was die Zuordnung des Störsignals im EPR (Abbildung 45) zur Fe^{III}-Spezies unterstützt.

Überraschenderweise taucht aber noch oberhalb der CN-Schwingungsbande eine weitere Bande auf (2176 cm^{-1}). Eine solche würde zumindest von der Verschiebung zur reduzierten Verbindung zur CO-Schwingung eines möglichen W-Kations passen, so dass ein kleiner Anteil einer solchen Spezies nicht auszuschließen ist. Die geringe Intensität der Bande und ihr Auftreten oberhalb jener von CO im Festkörper^[190] lassen eher auf einen Hintergrundeffekt bei der Messung oder eine kleine Verunreinigung schließen. Im Spektrum des *trans*-Isomers sind keine unerwarteten Signale zu verzeichnen.

Zusammenfassend zeigt die Cyanidsubstitution am Wolfram den gewünschten Effekt einer erzwungenen Ru-Oxidation in beiden Isomeren. Um das genau entgegengesetzte Ergebnis zu erhalten, sollte nun an Stelle eines in Summe schwachen Donors ein solcher verwendet werden, der das Redoxpotential des Wolframs signifikant erniedrigt.

4.3.3 W-Fluorid-Komplexe

Wie von den Diphosphanen und aus der Literatur bekannt ist,^[43] zeigen Fluoridkomplexe des W^{II} im Vergleich zu den anderen Halogeniden ausgesprochen geringe Redoxpotentiale. Dies ist einerseits auf die durchaus starke σ -Donorfähigkeit des Liganden zurückzuführen, andererseits erlaubt die geringe Größe des Anions und starke elektrostatische Anziehung eine räumliche Nähe zum Metall, welche wiederum eine starke π -Wechselwirkung erlaubt. Die Lage des HOMOs in Fluoridkomplexen wird des Weiteren durch einen ionischen Anteil an der Bindung im Vergleich zu den anderen Halogeniden angehoben.^[136] In Bezug auf die Redoxisomerie sollte dies alles zur Folge haben, dass beide Isomere des zweikernigen Komplexes erzwungenermaßen W-basiert oxidiert werden.

Der gewählte Syntheseweg ergibt sich analog zu den anderen Halogeniden mit Austausch eines Carbonylliganden an **13** (Schema 31) durch Fluorid und nachfolgender elektrophiler Substitution des Alkin-Prottons gegen das Phosphan. Der Komplex mit H,SBn- substituierten Alkin konnte dabei nur unter großem Aufwand nach mehreren Chromatographieschritten von überschüssigen Tetrabutylammoniumsalzen getrennt werden. Ob die Erklärung dafür in einem Kontaktionenpaar zwischen dem Proton des koordiniertem Alkins und freiem TBA-F zu finden ist, wurde nicht weiter untersucht,

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

erscheint aber aufgrund des komplexen Verhaltens des Salzes in Lösung zumindest plausibel.^[191] Erst ein Chromatographieschritt mit Lewis-Base im Laufmittel führte zu einer analytisch reinen Probe des Komplexes, während ein Großteil der aufgetragenen Substanz nicht eluiert wurde, sondern als blaue Bande oben auf der Chromatographiesäule verblieb. Es ist naheliegend, dass es sich dabei um **14^F•TBA-F** handelt.

Glücklicherweise konnte **14^F** auch im mit TBA-F verunreinigten Zustand in das Phosphan **15^F** überführt werden, was für den Erhalt der Substanz in ausreichenden Mengen förderlich war. Ebenso wie beim Cyanidkomplex **15^{CN}** wird hier wieder ein Rotationsisomer in stark überwiegenden Mengen gebildet, wobei das andere im NMR in so geringer Konzentration vorliegt, dass es kaum nachweisbar ist.

Tabelle 20. Ausgewählte spektroskopische Daten der P,S-Komplexliganden **15^{Br}**, **15^{CN}** und **15^F**.

	15^{Br}	15^{CN}	15^F
$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	16,8/ 17,7	16,5	10,9
ν_{CO} [cm ⁻¹]	1917	1933	1897
$E_{1/2}$ [V]	-0,03	+0,23	-0,21

Ähnlich wie beim Cyanidliganden wird das P-Atom des Komplexes von der Rückgrat-Substitution nur wenig beeinflusst und tritt bei einer chemischen Verschiebung von 10,9 ppm in Resonanz. Deutlich stärker wirkt sich der elektronenreiche Ligand auf das Infrarotspektrum der Verbindung aus, wo im Vergleich zum Bromidkomplex **15^{Br}** eine Verringerung der CO-Anregungswellenzahl um 20 cm⁻¹ zu verzeichnen ist. Gleichzeitig wird auch das W^{II}/W^{III}-Redoxpotential um etwa 0,18 V zu niedrigeren Werten verschoben, was eine erzwungene W-basierte Oxidation in den Isomeren des zweikernigen Komplexes realistisch macht.

Diese ließen sich auf dem üblichen Syntheseweg (Schema 29) durch Rühren mit dem Ru-Vorläuferkomplex und anschließender Reduktion herstellen. Interessanterweise beträgt die Ausbeute bei diesem Schritt erstaunlich hohe 43 %, was im Vergleich zu den anderen in diesem Kontext hergestellten Zweikernern beinahe eine Verdopplung darstellt.

4 Redoxisomerie in P,S-Alkin-verbrückten W-Ru-Komplexen

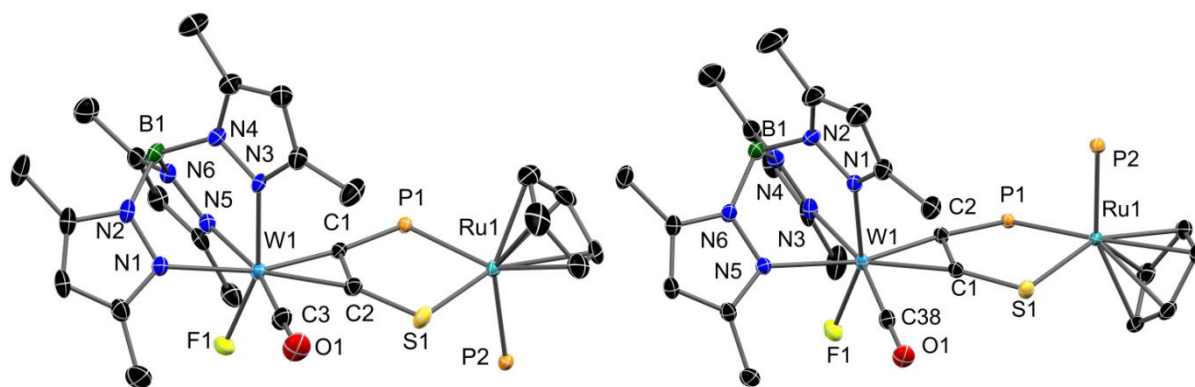


Abbildung 47. Molekülstrukturen von **cis-16^F** (links) und **trans-16^F** (rechts) im Kristall. H-Atome, Phenylsubstituenten an P-Atomen und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Tabelle 21. Vergleich ausgewählter Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in den Isomeren von **16^{Br}** und **16^F**. Statistisch signifikante Unterschiede sind fett markiert.

	cis-16^{Br}	trans-16^{Br}	cis-16^F	trans-16^F
W-X	258,43(4)	258,42(3)	197,1(2)	196,6(2)
W-CO	194,9(4)	195,6(3)	195,4(4)	195,0(2)
W-C _P	202,7(3)	203,6(2)	202,0(3)	201,9(2)
W-C _S	204,9(3)	204,2(3)	205,8(3)	206,1(2)
W-N _{trans} X	218,8(3)	218,6(2)	218,0(3)	220,4(2)
W-N _{trans} CO	227,2(3)	225,5(2)	222,9(3)	223,7(2)
W-N _{trans} Alkin	228,1(3)	226,1(2)	224,3(3)	224,6(2)
CC _{Alkin}	134,7(4)	135,0(4)	135,0(5)	135,1(2)
P-C _{Alkin}	182,8(3)	181,9(2)	180,9(3)	180,0(2)
S-C _{Alkin}	169,7(3)	169,5(3)	169,5(4)	170,2(2)
Ru-P _{Alkin}	230,41(8)	230,50(7)	233,96(9)	227,92(5)
Ru-S _{Alkin}	239,59(8)	238,55(7)	240,39(10)	242,05(5)
Ru-P _{Ph3}	230,38(8)	230,40(7)	230,04(10)	231,09(5)
Ø Ru-C _{Cp}	223,4	222,3	221,6	222,0
W-Ru	508,5	515,1	511,0	515,2
CCP	113,07	111,40	115,4	111,1
CCS	131,26	130,89	130,8	130,0
PRuS	86,10	84,48	86,7	83,5

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

Aus den Kristallstrukturen beider Isomere von **16^F** ergibt sich wie beim Cyanid, dass das prinzipielle Strukturmotiv erhalten bleibt. Im Gegensatz zu den Isomerenpaaren mit anderen W-Substituenten ist aber in beiden Fällen mit einem Ebenenwinkel von 178,89 ° (*cis*) und 178,17 ° (*trans*) eine weitestgehend planare Brücke gegeben. Damit nähert sich im Vergleich zu den Bromidkomplexen ($\Delta = 6,6$ pm) im Fluorid auch die Differenz im Metall-Metall-Abstand einander an ($\Delta = 4,2$ pm). An den Bindungslängen macht sich der Tausch vom Bromid zum Fluorid deutlicher bemerkbar als jener zum Cyanid (Abschnitt 4.3.2). Besonders ***trans*-16^F** ist stark beeinflusst. Da dieses auch zur Oxidation an W gezwungen werden soll, zeigt dies eine gelungene Einflussnahme auf die elektronische Situation. Während das Alkin im Vergleich zur Bromidverbindung deutlich unsymmetrischer ans Wolfram gebunden ist ($\Delta(\text{W1-C1/W1-C2}) = 4,2$ pm statt 0,6 pm durch kürzere W-C_P und längere W-C_S-Bindung), zeigt auch das Ruthenium zu den Donoratomen des Alkins sowohl eine kürzere Ru-P (-2,6 pm) und längere Ru-S-Bindung (+3,5 pm). Die ganze Brücke ist also auf der Seite des Phosphans verkürzt und auf der Seite des Thiolats aufgeweitet. Das *cis*-Isomer zeigt das gleiche Verhalten, wenn auch merklich schwächer ausgeprägt. Eine interessante Beobachtung zeigt sich im Vergleich der dem Fluoridliganden transständigen W-N-Bindung, die im Vergleich zum Bromid kaum verändert wird. Der elektronenreiche Charakter des Liganden äußert sich also nicht primär durch eine starke σ -Bindung, sondern die oben genannte π -Donorfähigkeit.

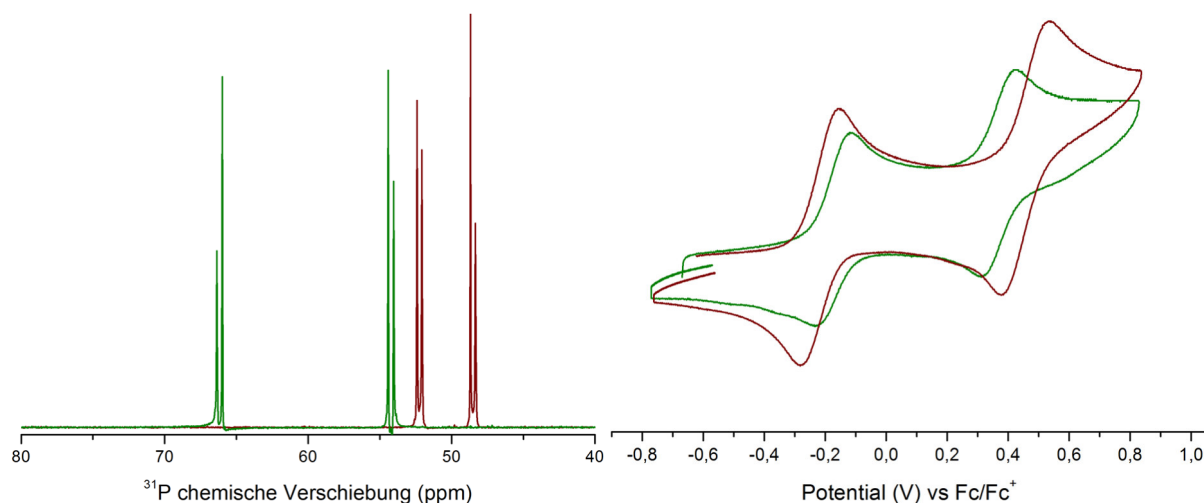


Abbildung 48. ³¹P NMR (links) und CV (rechts) von ***cis*-16^F** (rot) und ***trans*-16^F** (grün).

Auch in ihren spektroskopischen Eigenschaften zeigen ***cis*-16^F** und ***trans*-16^F** ein vom Einfluss des Fluoridliganden dominiertes Verhalten.

Im ^{31}P -NMR zeigen die Isomere das typische Muster mit geringeren und näher beieinander liegenden chemischen Verschiebungen für das *cis*-Isomer. Generell sind die Resonanzen im Vergleich zu den Bromiden **16^{Br}** dabei geringfügig hochfeldverschoben, wobei der mit -3,9 ppm größte Effekt beim Ring-P-Atom des *trans*-Isomers zu beobachten ist. Deutlicher wirkt sich der elektronenreiche Ligand auf die IR-Spektren aus, in denen bei beiden Isomeren eine Verringerung der CO-Anregungsenergie um 23 cm^{-1} zu verzeichnen ist. Mit der Veränderung der Lage des HOMOs folgt **16^F** in seiner Farbigkeit als einziger der untersuchten W-Ru-Zweikerner nicht dem üblichen Bild des ziegelroten *cis*- und violetten *trans*-Isomers. Das *cis*-Isomer von **16^F** weist einen intensiv grünen Farbton auf, während das *trans*-Isomer orange ist. Ein weiterer deutlicher Unterschied zwischen den Isomeren ist auch in den Verschiebungen der ans Wolfram gebundenen Fluor-Atome im ^{19}F -NMR zu beobachten. Während der Kern im *cis*-Isomer bei -101,8 ppm in Resonanz tritt, ist dies im *trans*-Isomer bei -116,3 ppm der Fall.

Im Cyclovoltammogramm zeigt sich, dass der Ligandenaustausch offensichtlich den gewünschten Effekt verursacht. Das Potential für die erste Oxidation des *cis*-Isomers ist im Vergleich zum analogen Bromidkomplex um 0,15 V erniedrigt, das des *trans*-Isomers um sehr ähnliche 0,14 V. Der Effekt auf die zweite Oxidation ist mit -0,05 V und -0,10 V geringer ausgeprägt, was im Falle einer zunächst erfolgenden W-Oxidation in beiden Isomeren auch zu erwarten wäre.

Die chemische Oxidation wurde wie in den anderen Fällen mit AcFc-BF_4 durchgeführt und IR-spektroskopisch verfolgt.

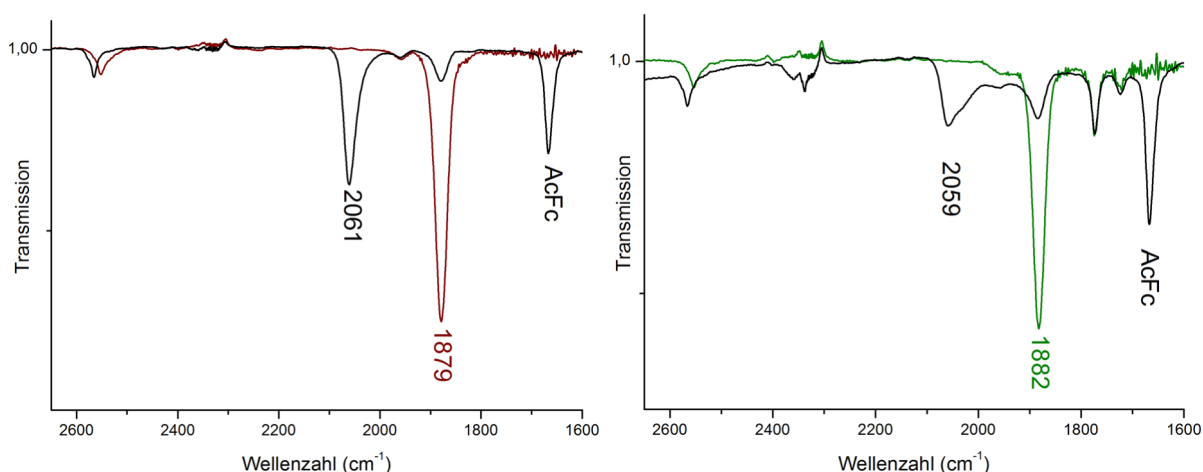


Abbildung 49. IR-Spektren von *cis*-**16^F** (links) und *trans*-**16^F** (rechts) in reduzierter (farbig) und oxidiert (schwarz) Form.

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

Erwartungsgemäß reagiert das Isomer mit *cis*-Geometrie klar zum W^{III} -Kation, was durch die immense Verschiebung der CO-Valenzschwingung um 182 cm^{-1} indiziert wird. Das Bild im Spektrum von ***trans*-16^F-BF₄** stellt sich als komplexer dar, da neben einer deutlichen Bande bei 2059 cm^{-1} (177 cm^{-1} über jener des Neutralkomplexes) einige weitere Banden mit geringer Intensität auftauchen, welche sich zum Teil auch überlagern. Dies geht auch mit einer ausgesprochen kurzen Lebensdauer des Kations einher, welches sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten zersetzt. Obwohl aus diesem Grund eine Zuordnung der verschiedenen Banden zu Zersetzungsprodukten oder einer möglichen, teilweise vorliegenden Ru^{III} -Spezies nicht ohne weiteres möglich ist, zeigt die hohe Verschiebung der größten Bande auch in diesem Isomer eine W-basierte Oxidation an. Die kurze Lebensdauer dieses Zustandes deutet auch auf die erzwungene Natur der Lokalisierung der Ladung an, da der Komplex offensichtlich eine hohe Tendenz zeigt, dieser auszuweichen.

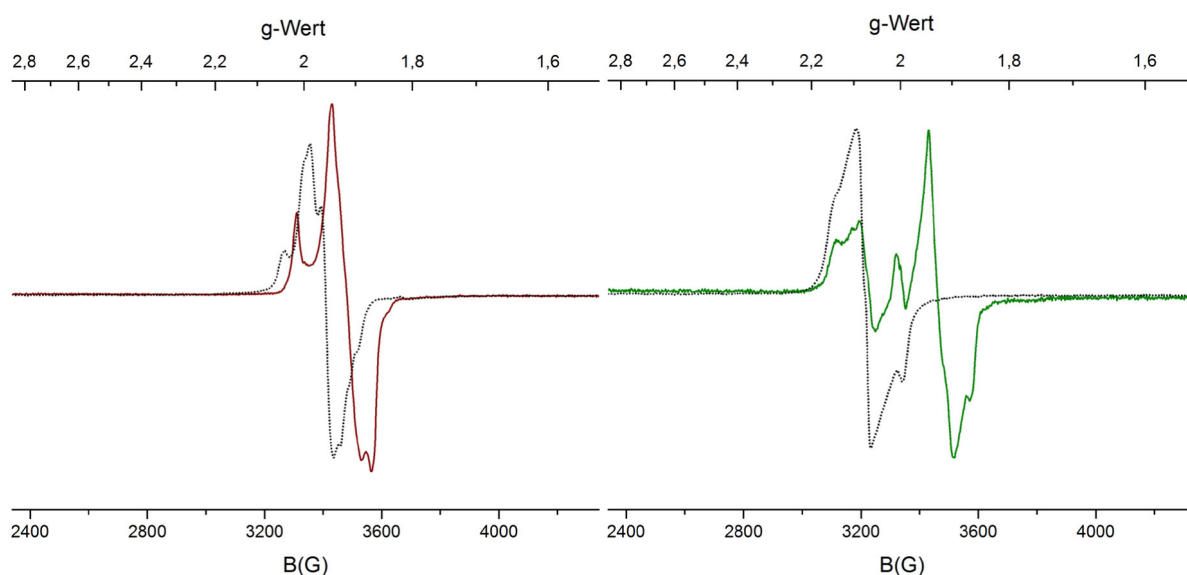


Abbildung 50. Experimentelle EPR-Spektren von ***cis*-16^F-BF₄** (links) und ***trans*-16^F-BF₄** (rechts) in gefrorener CH₂Cl₂-Lösung bei 100 K. Die Spektren der jeweiligen Bromidkomplexe sind schwarz gepunktet dargestellt.

Im EPR des oxidierten *cis*-Isomers ist wie zu erwarten nur ein Signal für das W^{III} -Ion zu beobachten. Dieses weicht mit einem experimentellen, mittleren g-Wert von etwa 1,93 von jenem des Bromids mit etwa 1,96 leicht nach unten ab, dies ist aber in exakter Übereinstimmung mit den Literaturwerten vergleichbarer Verbindungen.^[43] Als deutlich komplexer stellt sich das Spektrum des oxidierten *trans*-Isomers heraus, in welchem eindeutig zwei verschiedene Signale auftreten. Das um einen Faktor von etwa 2,2 größere Signal mit einem experimentellen g-Wert von rund 1,93 für den mittleren

Durchgang lässt sich insbesondere im Vergleich mit dem *cis*-Isomer einer W^{III} -Spezies zuordnen, die auch im IR der dominierenden CO-Absorption entspricht. Daneben liegt jedoch noch ein zweites Signal vor, welches sowohl in seinem experimentellen g-Wert von 2,07 als auch seiner Hyperfeinstruktur demjenigen des Bromidkomplexes ***trans*-16^{Br}-BF₄** ähnelt. Dies deutet darauf hin, dass in gefrorener Lösung bei 100 K Elektromere des Kations ***trans*-16^F-BF₄** vorliegen, bei denen ein größerer Anteil im W-oxidierten und ein geringerer im Ru-oxidierten Zustand existiert. Die Ermittlung einer genauen Gleichgewichtskonstante kann allerdings an dieser Stelle nicht erfolgen. Die Ru-Kationen weisen wie oben beschrieben eine grundsätzlich höhere Lebensdauer auf als die W-Kationen, wobei letzteres im Falle des Fluoridkomplex ***trans*-16^F-BF₄** besonders kurzlebig ist. Das relativ prominente Auftreten des Ru^{III} -Signals im EPR könnte also auch darauf zurückzuführen sein, dass ein Großteil der W^{III} -Spezies während des Präparierens der Probe abreagierte und durch eine recht langsame Einstellung des Gleichgewichts nicht nachgebildet werden konnte. Um genauer zu überprüfen, ob die Verbindung bei niedrigen Temperaturen zur Ausbildung des Ru-Kations neigt, sollte ein IR im Festkörper als Indiz dienen. Da hierbei die Molekularbewegung ebenso wie bei tiefen Temperaturen eingeschränkt ist, sollte sich das Verhalten in beiden Zuständen ähneln.

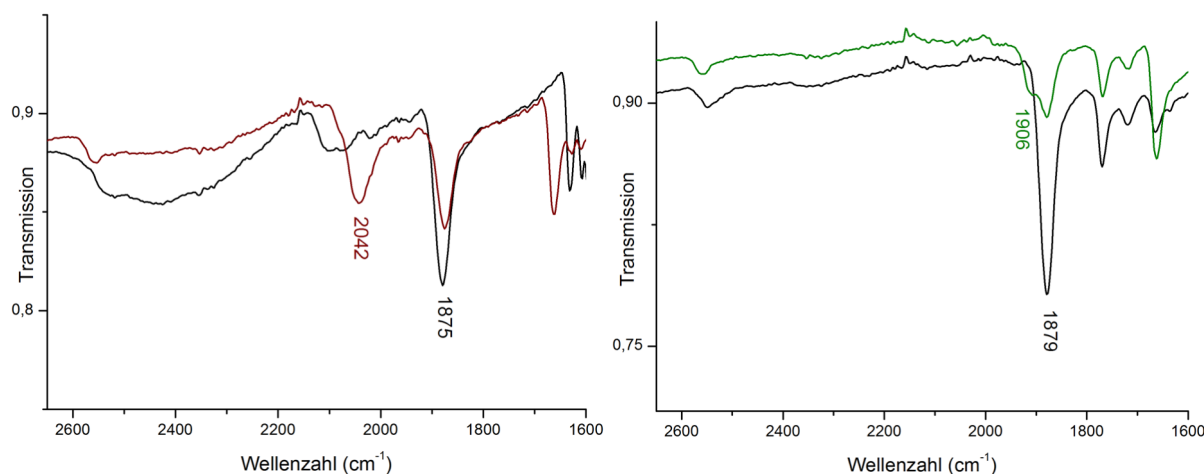


Abbildung 51. ATR-Spektren von ***cis*-16^F-BF₄** (links) und ***trans*-16^F-BF₄** (rechts) in neutraler (schwarz) und oxidierte (farbig) Form.

Tatsächlich ist das Bild in den ATR-Spektren überraschend. Während ***cis*-16^F-BF₄** neben etwas reduzierter Spezies vor allem eine Bande 167 cm⁻¹ oberhalb der Neutralverbindung zeigt, fehlt eine solche Bande für ***trans*-16^F-BF₄** völlig. Stattdessen ist

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

hier neben der reduzierten Spezies nur eine Bande 28 cm^{-1} oberhalb derselben zu finden. Solche Verschiebungen weisen typischerweise auf Ru-Kationen hin, weshalb im Festkörper das ausschließliche Auftreten dieser Spezies nachgewiesen ist. Während also in Lösung bei Raumtemperatur wenig bis kein Anteil des $\text{W}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{III}}$ -Ions zu beobachten ist, taucht dieses im EPR bei 100 K merklich auf und stellt im Festkörper die einzig nachweisbare Spezies dar. Dies zeigt sehr deutlich, dass die Triebkraft in Richtung einer solchen Lokalisation der Ladung in den Komplexen mit *trans*-Geometrie ausgesprochen stark ist.

Rückblickend deutet sich dieses Verhalten auch schon im CV an. Der Effekt auf die zweite Oxidation ist mit $-0,05\text{ V}$ für das *cis*-Isomer im Vergleich zu den $-0,10\text{ V}$ für das *trans*-Isomer merklich geringer. Wenn nun aber die Ru-Seite des Komplexes im *trans*-Isomer bereits an der ersten Oxidation etwas beteiligt ist, so ist ein stärkerer Einfluss des F-Liganden auf die zweite auch plausibel.

Die Untersuchung dieser im CV auftretenden zweiten Oxidation erfolgte wie beim Bromidkomplex mittels SEC. Dabei wurde das *trans*-Isomer der Verbindung untersucht, da die Hoffnung bestand, auch ein klareres Spektrum der einfach oxidierten Verbindung zu erhalten, als dies nach chemischer Oxidation möglich war.

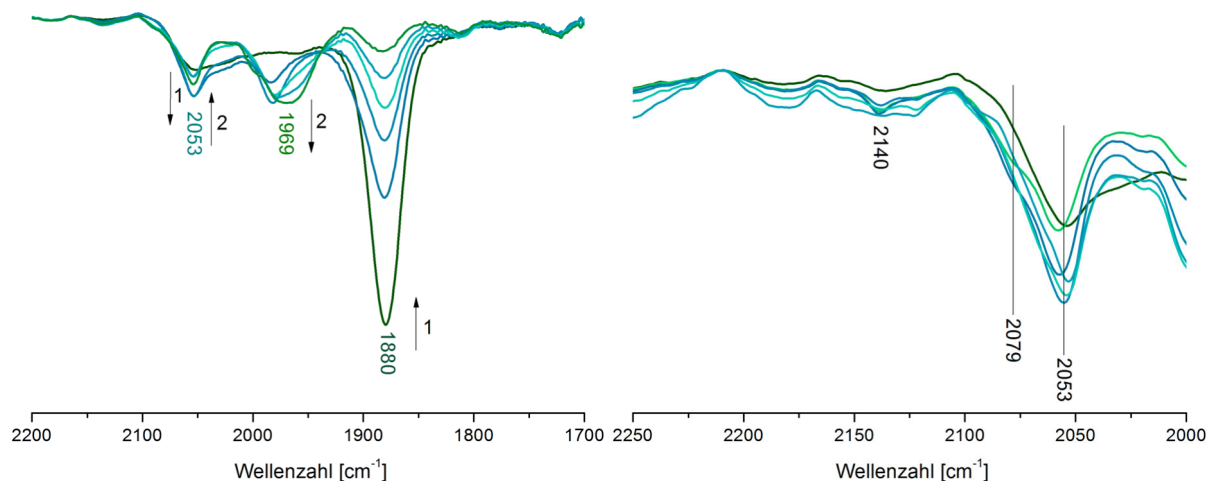


Abbildung 52. SEC-Spektren für die Oxidation von *trans*- 16^{F} zu $[\text{trans-}16^{\text{F}}]^+$ (links) und Verhalten beim Anlegen hoher Potentiale (rechts).

Auch unter SEC-Bedingungen liefert die erste Oxidation der Verbindung eine Vielzahl verschiedener Signale. Es ist jedoch deutlich zu sehen, dass einige der Banden zwischen der des Eduktes und der oxidierten Verbindung auf Zersetzungs Vorgänge zurückzuführen sind, da sie bei konstant gehaltenem Potential auf Kosten der Bande bei

2053 cm^{-1} zu wachsen beginnen. Sollte der plausible Mechanismus (Abschnitte 3.1 und 4.2.1) für die Zersetzung der W^{III} -Ionen unter Angriff des Anions der Realität entsprechen, wären solche Banden auch zu erwarten. Sowohl das PF_6 -W-Addukt als auch der durch PF_5 -Verlust entstehende F-W-Komplex mit jeweils sieben Liganden am Wolfram sind neutrale Spezies mit W^{III} , wodurch Banden um die beobachteten 1969 cm^{-1} realistisch erscheinen.

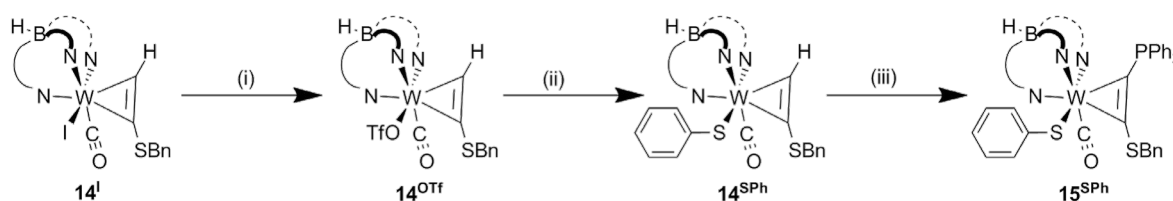
Beim Anlegen hoher Potentiale oberhalb jenem der zweiten im CV beobachteten Oxidation bildet sich aus der Bande für **[*trans*-16^F]⁺** eine Schulter heraus, deren Maximum bei etwa 2079 cm^{-1} und damit 26 Wellenzahlen oberhalb jener des Mono-Kations auftritt. Eine solche Verschiebung ist bekanntermaßen typisch für das $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxpaar in den hier betrachteten Komplexen und stellt das dem Cyanidkomplex komplementäre Verhalten der Verbindung heraus. Neben der Schulter zeigt sich auch eine kleine, neue Bande bei etwa 2140 cm^{-1} , was gelöstem CO-Gas entspricht^[192] und auf eine rasche Zersetzung des Di-Kations unter CO-Verlust hindeutet.

Zusammenfassend führt die Einführung des Fluoridliganden am Wolfram zur erzwungenen Oxidation beider Isomere an der nun ausgesprochen elektronenreichen W-Seite des zweikernigen Komplexes. Das mit anderen Substituenten Ru-oxidierte *trans*-Isomer des Komplexes zeigt dabei eine ausgesprochen schnelle Zersetzung bei Raumtemperatur, was beweist, dass die Lokalisierung der Ladung an W unvorteilhaft ist. Bei tiefen Temperaturen konnte im EPR das Vorliegen sowohl der W- als auch der Ru-oxidierten Verbindung nebeneinander nachgewiesen werden. Im Festkörper zeigt das ATR keinerlei W-oxidierte Spezies, der elektronische Einfluss des Fluoridliganden ist also in Lösung gerade ausreichend, aber insgesamt nicht dominierend genug, um unter allen Bedingungen eine ausschließliche W-Oxidation zu bewirken. Die in der Kälte beobachtete Elektromerie der Verbindung liefert die Motivation, an Stelle des Fluorids einen ähnlich elektronenreichen Liganden zu verwenden und den Effekt einer geringen Variation des Redoxpotentials zu überprüfen.

4.3.4 W-SPh-Komplexe

Wie das Fluorid sind auch Thiolate als Liganden mit hoher Donorstärke einzuordnen. Entsprechende Untersuchungen an den Diphosphankomplexen zeigten Redoxpotentiale für das W^{II}/W^{III} -Paar leicht unterhalb jenem des Fluorids, aber auch geringere Verschiebung der Wellenzahl bei der Oxidation (Abschnitt 3.4). Folglich könnte die Verwendung des Liganden im Kontext der Redoxisomerie ein W-Radikal stabilisieren und eine Einschätzung erlauben, inwiefern der erhöhte sterische Anspruch sich auf die Stabilität der zweikernigen Komplexe auswirkt.

Schema 35. Darstellung des P,S-Alkin-Komplexliganden **15^{SPh}**.



- (i) AgOTf, EtOAc, rt
 (ii) NaSPh, THF, rt
 (iii) 1. n-BuLi, THF, -80 °C 2. ClPPh₂, THF, -80 °C auf rt

Wie bereits für die Acetylenkomplexen beschrieben (Abschnitt 3.4), wurde der Thiolatligand nicht auf der literaturbekannten Route^[159] direkt am Dicarboxylkomplex **13** eingeführt, sondern es wurde der Weg über Iodid und Triflat gewählt. Diese Untersuchung diene der Klärung der Frage, ob der leicht austauschbare Triflatsubstituent auch bei anderen Alkinsubstituenten den Zugang zu diversen Liganden im Rückgrat der Alkin Komplexe eröffnen kann. Deshalb wurde auch der alternative Syntheseweg mit I-OTf-Austausch nach bereits erfolgter Einführung des Phosphorsubstituenten versucht. Der sterisch anspruchsvollere Komplex **15^I** reagiert deutlich langsamer und in schlechteren Ausbeuten. Während der Austausch an **14^I** innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur komplett ist (Schema 35, Schritt ii) und **14^{OTf}** in 89%iger Ausbeute liefert, muss **15^I** für 16 Stunden bei 60 °C reagieren, um es zu gerade einmal 11% in **15^{OTf}** zu überführen. Als Erklärung kommen dabei neben einem durch die Phenylsubstituenten am Phosphor behinderten Angriff auf das Metallzentrum eine Silber-Koordination am Phosphor sowie Redoxprozesse in Frage.

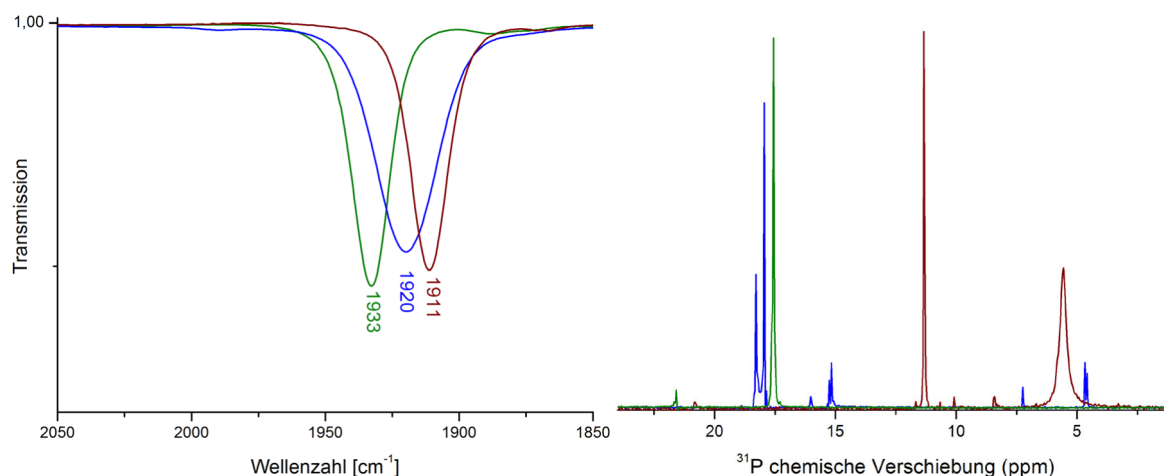


Abbildung 53. IR-Spektren der H,SBn-Alkinkomplexe **14^I**, **14^{OTf}** und **14^{SPh}** (links) und ^{31}P -Spektren der PPh_2 ,SBn-Komplexe **15^I**, **15^{OTf}** und **15^{SPh}** (rechts) jeweils mit dem Farbschema blau = I, grün = OTf, rot = SPh.

Im IR-Spektrum zeigt sich der zu erwartende Trend der deutlich höheren Anregungsenergie der CO-Schwingung für den Triflatkomplex **14^{OTf}** im Vergleich zum Iodid **14^I** und die darauf folgende Verringerung bei Einführung des Thiophenolats in **14^{SPh}**. Interessanterweise ist der Einfluss des Rückgrats auf die ^{31}P -Verschiebung des Phosphans im Vergleich von Iodid und Triflat kaum merklich. Das Thiophenolat hingegen sorgt für einen abgeschirrmten Charakter des P-Kerns. Des Weiteren ist das Signal des Rotationsisomers *anti*-P,CO (geringere P-Verschiebung) merklich verbreitert und vom *syn*-P,CO-Signal deutlich weiter getrennt, als dies bei den Halogenidkomplexen **15^I** und **15^{Br}** der Fall ist. Damit ist davon auszugehen, dass die Anisotropie im Komplex durch den sterisch anspruchsvolleren SPh-Liganden merklich erhöht ist. Dies steht in genauer Übereinstimmung mit den in Abschnitt 3.5 diskutierten Trends für die dppa-Komplexe.

Mittels des erhaltenen Komplexliganden **15^{SPh}** wurde dann die Synthese eines zweikernigen Komplexes analog zu Schema 29 betrieben. Nach der Reaktion wurde im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Komplexen allerdings nur ein Enantiomerenpaar erhalten. Dabei handelt es sich um jenes, in welchem der SPh-Ligand am Wolfram und der Cp-Ligand am Ruthenium in Richtung derselben Seite der Alkinebene orientiert sind. Da dieses *trans*-Isomer im Falle des Bromides, Iodides und Cyanides am Ruthenium oxidiert wurde und im Falle des Fluorids zumindest bei Raumtemperatur in Lösung am Wolfram, ist es glücklicherweise das für die

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

Untersuchungen interessanter. Auch nach Erhitzen in Toluol konnte keine Isomerisierung unter Bildung des *cis*-Isomers beobachtet werden.

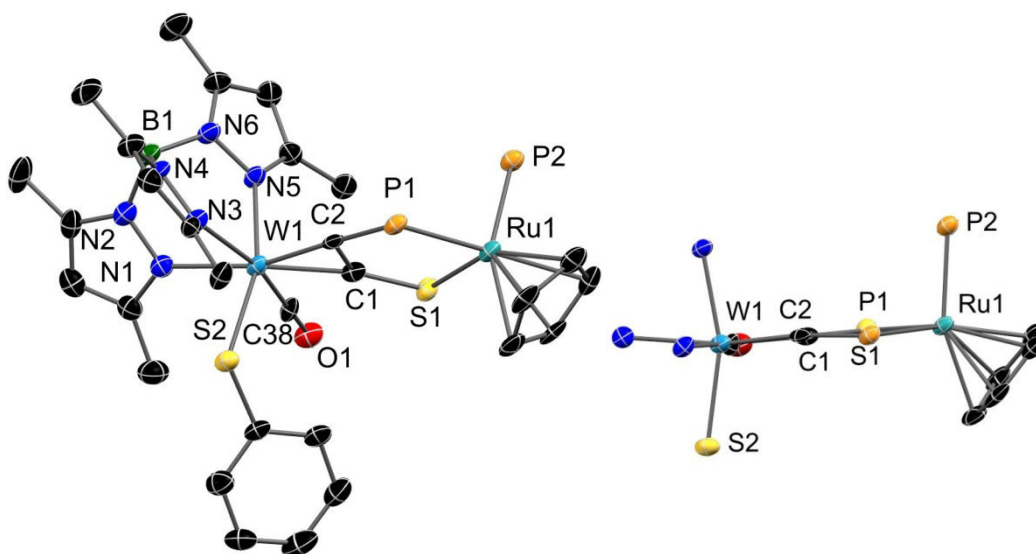


Abbildung 54. Molekülstruktur von ***trans*-16^{SPH}** (links) und Seitenansicht der zentralen Ebene (rechts) im Kristall. H-Atome, Phenylsubstituenten an P-Atomen und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Durch XRD konnte die Identität und Stereochemie der Verbindung eindeutig bestätigt werden. Ebenso wie die anderen Komplexe mit *trans*-Isomerie weist auch ***trans*-16^{SPH}** eine nahezu planare zentrale Geometrie auf (W-CC-Ru-Diederwinkel 178,5 °). Die Stellung der Phenylgruppe des Thiolatliganden in Richtung des Rutheniums ist höchstwahrscheinlich auf einen Packungseffekt im Kristall zurückzuführen, Thiophenole sind in ihrer Rotation generell aber durchaus flexibel.^[193] Bei der Synthese und versuchten Isomerisierung könnte eine sterisch ungünstige Wechselwirkung des Liganden mit dem PPh₃ am Ruthenium die Bildung des *cis*-Isomers somit verhindern, während die Lokalisierung der beiden Liganden auf verschiedenen Seiten des Brückenliganden kein Problem darstellt.

Die Kristallisation aller *trans*-Isomere erlaubt jetzt den direkten Vergleich struktureller Parameter aller hergestellter Spezies und insbesondere auch jenen zwischen den beiden elektronenreichen: Fluorid und Thiophenolat.

4 Redoxisomerie in P,S-Alkin-verbrückten W-Ru-Komplexen

Tabelle 22. Vergleich ausgewählter Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in den *trans*-Isomeren von **16^{CN}**, **16^{Br}**, **16^F** und **16^{SPh}**. Auffällige Besonderheiten des SPh-Komplexes sind fett markiert.

	X = CN	X = Br	X = F	X = SPh
W-X	214,0(4)	258,42(3)	196,61(12)	238,46(19)
W-CO	196,1(5)	195,6(3)	195,0(2)	196,0(7)
W-C _P	202,9(4)	203,6(2)	201,91(17)	202,4(7)
W-C _S	203,7(4)	204,2(3)	206,05(17)	206,8(8)
W-N _{trans} X	220,8(3)	218,6(2)	220,41(16)	223,4(6)
W-N _{trans} CO	224,7(4)	225,5(2)	223,73(16)	228,8(6)
W-N _{trans} Alkin	223,7(3)	226,1(2)	224,61(15)	228,4(6)
CC _{Alkin}	135,1(6)	135,0(4)	135,1(2)	133,2(9)
P-C _{Alkin}	181,9(4)	181,9(2)	180,01(18)	182,3(8)
S-C _{Alkin}	169,5(4)	169,5(3)	170,16(18)	169,9(7)
Ru-P _{Alkin}	230,20(11)	230,50(7)	227,92(5)	231,7(2)
Ru-S _{Alkin}	238,55(11)	238,55(7)	242,05(5)	239,7(2)
Ru-P _{Ph3}	230,93(11)	230,40(7)	231,09(5)	230,3(2)
Ø Ru-C _{Cp}	222,1	222,3	222,0	222,1
W-Ru	514,4	515,1	515,2	516,3
CCP	111,63	111,40	111,14	112,20
CCS	130,56	130,89	129,96	131,43
PRuS	84,49	84,48	83,48	84,73

Der markanteste Einfluss des Thiophenolats auf die Bindungsparameter um das Wolframzentrum ist die deutliche Aufweitung der Bindungen zu den N-Donoren des Tp'-Liganden. Nicht nur die dem SPh trans-ständige Bindung ist sogar im Vergleich zum Fluorid um 3 pm aufgeweitet, sondern derselbe Effekt ist auch für die W-N-Bindungen gegenüber dem Alkin und dem Carbonyl zu verzeichnen. Dies geht mit einer Verkürzung der Alkinbindung einher, die aber aufgrund der hohen Fehlergrenzen der Messung des SPh-Komplexes formal nicht signifikant ist. Im Brückenliganden sind des Weiteren für die elektronenreichen Komplexe ***trans*-16^F** und ***trans*-16^{SPh}** leicht verlängerte Wolfram-C_S-Bindungen zu verzeichnen.

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

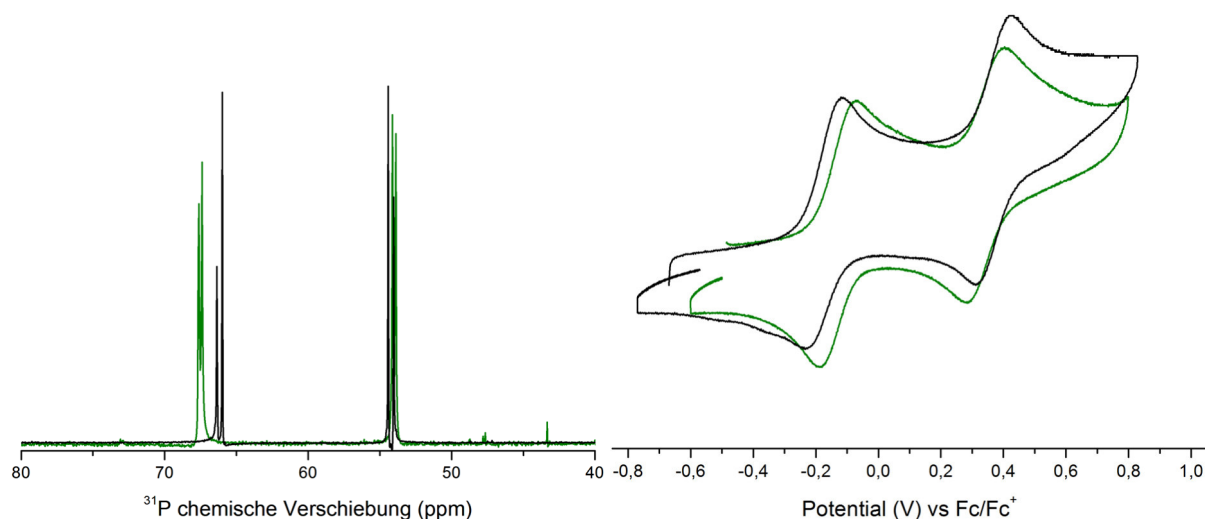


Abbildung 55. ^{31}P -NMR (links) und CV-Spektren (rechts) von *trans*-16^{SPh} (grün) und vergleichsweise *trans*-16^F (schwarz).

Die strukturellen Parameter sprechen also selbst im Vergleich zum Fluorid *trans*-16^F für ein ausgesprochen elektronenreiches Wolframzentrum, während die CO-IR-Verschiebung des Komplexes mit 1907 cm^{-1} merklich oberhalb jener des analogen Fluoridkomplexes mit 1879 cm^{-1} liegt. Im ^{31}P -Spektrum hingegen tritt das Triphenylphosphan am Ruthenium in beiden Komplexen bei nahezu gleichen chemischen Verschiebungen in Resonanz und auch das dem Wolfram nähere Ring-P-Atom ist bei ähnlichen Verschiebungen (*trans*-16^{SPh} 67,5 ppm; *trans*-16^F 66,2 ppm) zu finden. Ein ebenfalls geringer, wenn auch signifikanter Unterschied ist im CV zu verzeichnen, wo die erste Oxidation des SPh-Komplexes mit -0,14 V gegenüber dem Fluorid um 0,04 V zu höheren Potentialen verschoben auftritt.

Die Verbindung *trans*-16^{SPh} wurde dann chemisch oxidiert, wie in allen hier betrachteten Versuchen mit AcFc-BF_4 . Im IR-Spektrum von *trans*-16^{SPh}- BF_4 (Abbildung 56) zeigen sich zwei gut getrennte CO-Banden. Die intensivere mit einer Verschiebung von 34 cm^{-1} zum Neutralkomplex entspricht einer Ru-basierten Oxidation, welche in den Br-, I- und CN-Komplexen mit *trans*-Isomerie ebenfalls zu verzeichnen war. Eine zweite Bande mit einer Verschiebung von 118 cm^{-1} hingegen kann nicht durch eine Ru-basierte Oxidation hervorgerufen werden und spricht für das anteilige Vorliegen eines W^{III} -Kations. Während sowohl die oxidierten, einkernigen P,S-Donoralkomplexe als auch die W-oxidierten W-Ru-Zweikerner bis dato Verschiebungen um die $160\text{--}170\text{ cm}^{-1}$ zeigen, fällt diese auch im SPh-Einkerner 15^{SPh} mit 129 cm^{-1} deutlich geringer aus. Dies ist vermutlich auf die Fähigkeit des Thiophenolats zurückzuführen, einen Teil der positiven Ladung des Metallzentrums zu kompensieren. Sowohl das weiche Schwefelatom als

auch der an ihn gebundene Aromat legen eine dahinterstehende Delokalisation des ungepaarten Elektrons nahe. Es liegen in Lösung bei Raumtemperatur demnach beide möglichen Kationen der Verbindung **trans-16^{SPh}-BF₄** nebeneinander vor.

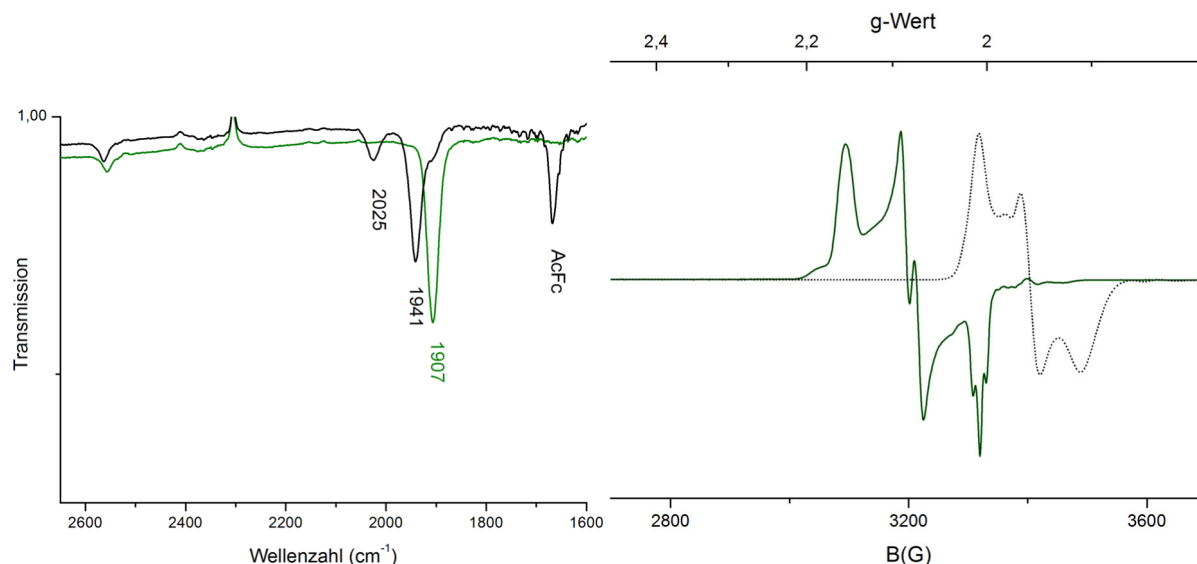


Abbildung 56. IR-Spektrum (links) von **trans-16^{SPh}** vor (grün) und nach Oxidation (schwarz) sowie EPR-Spektrum (rechts) von **trans-16^{SPh}-BF₄** (grün) und zum Vergleich **15^{SPh}-BF₄** (gestrichelt schwarz) in gefrorener CH₂Cl₂-Lösung bei 100 K.

Im EPR-Spektrum in gefrorener Lösung zeigt sich im Gegensatz dazu nur ein scharfes Signal. Der gemittelte, experimentelle g-Wert zeigt dabei mit 2,08 ein Ru-Kation an. Auch die Hyperfeinstruktur mit deutlichen Kopplungen zum Phosphor beweist diese Zuordnung. Das EPR des zwangsläufig W-oxidierten Einkerners **15^{SPh}-BF₄** ist in Abbildung 56 schwarz gestrichelt dargestellt und zeigt einen mittleren, experimentellen g-Wert von 1,96. Interessanterweise sind auch in der Grundlinie des Spektrums von **trans-16^{SPh}-BF₄** in diesem Bereich deutliche Unregelmäßigkeiten zu erkennen, welche zwar auf einen kleinen Restanteil der W^{III}-Spezies auch bei 100 K hindeuten könnten, in ihrer Intensität für eine detaillierte Auswertung aber nicht geeignet sind.

Das offensichtliche Vorliegen von Elektromeren bei Raumtemperatur macht jedenfalls eine nähere Untersuchung des Gleichgewichts interessant. In Kooperation mit dem entsprechend ausgestatteten Arbeitskreis LUDWIG konnten temperaturabhängige IR-Spektren von **trans-16^{SPh}-BF₄** im Temperaturbereich von -5 bis +20 °C aufgenommen werden.

4.3 Ligandensubstitution am Wolfram

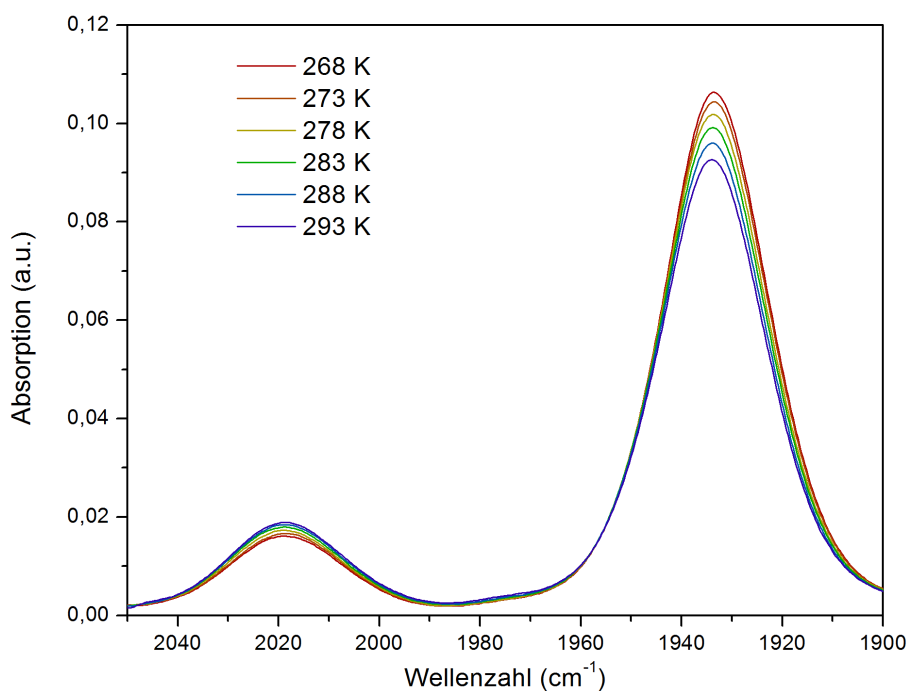


Abbildung 57. Temperaturabhängige IR-Spektren von ***trans*-16^{SPH}-BF₄** in DCM-Lösung.

Da bei niedrigeren Temperaturen die dem Ru^{III}-Kation zugeordnete Bande wächst, repräsentiert dieses den Grundzustand des Systems. Durch die Veränderung der Intensität der Absorptionsbanden mit der Temperatur lassen sich dann thermodynamische Kenngrößen bestimmen. Nach VAN T'HOFF ergibt sich aus einer Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ eine Gerade, aus deren Steigung und deren Schnittpunkt mit der y-Achse die Enthalpie und Entropie der Reaktion berechnet werden können.^[194]

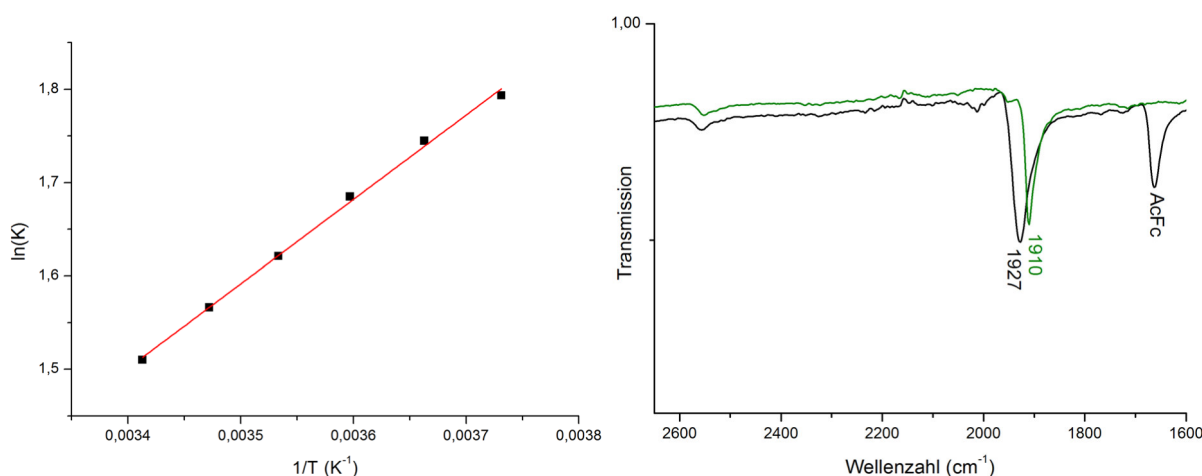


Abbildung 58. Auftragung der logarithmierten Gleichgewichtskonstanten gegen die reziproke Temperatur (VAN T'HOFF-Plot, links) und ATR-Spektrum von ***trans*-16^{SPH}** (grün) und ***trans*-16^{SPH}-BF₄** (schwarz) bei Raumtemperatur (rechts).

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurden die in Abbildung 57 gezeigten Kurven im Bereich von 2053-1988 cm^{-1} (W^{III}) und 1970-1893 cm^{-1} (Ru^{III}) integriert. Die Gleichgewichtskonstante K ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Integrale. Wie aus Abbildung 58 (links) ersichtlich ist, lässt sich der Datensatz in guter Näherung durch lineare Regression anpassen ($R^2 = 0,997$). Daraus ergeben sich dann $\Delta H = -7,52 \text{ kJ/mol} = -1,80 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta S = -13,09 \text{ J/(mol K)} = -3,12 \text{ cal/(mol K)}$. Mit Hilfe dieser Werte lässt sich für 100 K eine Gleichgewichtskonstante von etwa 1750 zu Gunsten der Ru^{III} -Spezies abschätzen. Dies erklärt deren dominantes Auftreten im EPR-Spektrum (Abbildung 56, rechts). Da das daneben vorhandene, kleine Signal aber etwa eine Größenordnung intensiver auftritt, muss es einem Zersetzungsprodukt oder einer Verunreinigung zugeordnet werden. Da auch im ATR-Spektrum (Abbildung 58, rechts) im Bereich einer W^{III} -Carbonylbande keine klare Bande, aber einige Unregelmäßigkeiten in der Grundlinie auftreten, ist eher von einer Verunreinigung im kleinen einstelligen Prozentbereich auszugehen.

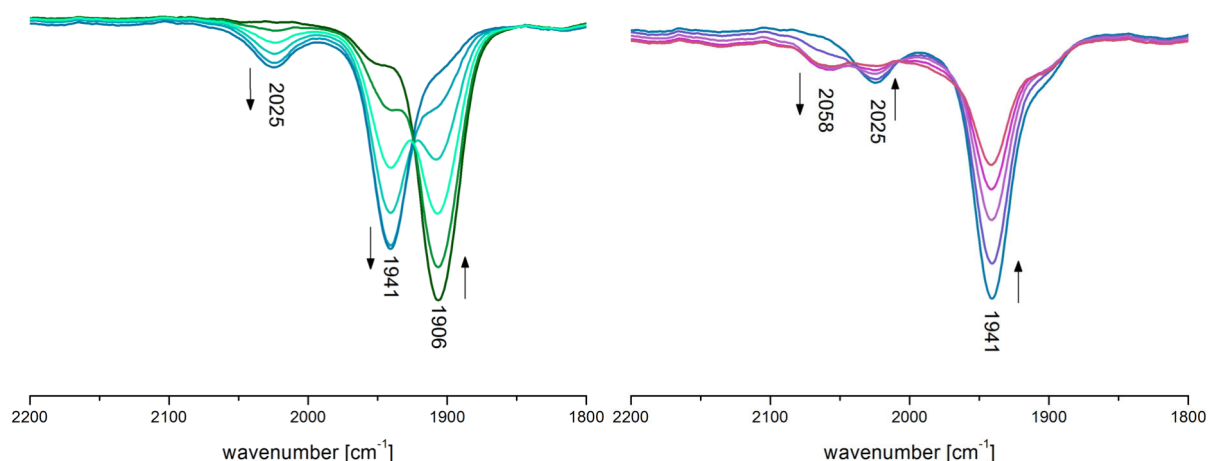


Abbildung 59. SEC-Spektren für die Oxidation von ***trans*-16^{SPh}** zu **[*trans*-16^{SPh}]⁺** (links) und Verhalten beim Anlegen hoher Potentiale (rechts).

Um die oben beschriebenen Redoxvorgänge weiter zu bestätigen, war es auch an dieser Stelle von Interesse, die zweite Oxidation des Systems zu untersuchen. Hierzu kam wieder die IR-SEC zum Einsatz, wobei sich der für die erste Oxidation erhaltene Verlauf bis auf kleine Lösungsmittelleffekte als der stöchiometrischen Oxidation identisch erwies. Beim Anlegen hoher Potentiale verkleinern sich die den Elektromeren von **[*trans*-16^{SPh}]⁺** zugeordneten Banden und eine neue, breite Bande mit einem Maximum bei 2058 cm^{-1} beginnt zu wachsen. Die Verschiebung um je 117 und 33 cm^{-1} in Bezug auf die Banden nach der ersten Oxidation stimmt dabei ausgezeichnet mit den 119 und 35 cm^{-1} für jenen

4.4 Begründungsansätze für die Redoxisomerie

ersten Schritt überein. Diese Komplementarität bestätigt wie die anderen Methoden das Vorliegen von beiden Metallen in unterschiedlichen Redoxzuständen nebeneinander.

Der Wechsel vom harten Fluoridliganden zum weichen Thiolat führt demnach trotz vergleichbarer Redoxpotentiale zu signifikanten Unterschieden. Der sterische Anspruch des Thiophenolats verhindert die Bildung des *cis*-Isomers der Verbindung. Das erhaltene *trans*-Isomer zeigt im Gegensatz zu den anderen hier diskutierten Verbindungen bei Raumtemperatur ausgeprägte Elektromerie.

4.4 Begründungsansätze für die Redoxisomerie

Die beobachtete Redoxisomerie, also der ausgeprägte Einfluss der Diastereomerie auf das Redoxverhalten der zweikernigen Komplexe, kann auf einige spezielle Eigenschaften des Systems zurückgeführt werden. Zunächst bietet es sich dafür an, die generierten Verbindungen hinsichtlich ihrer Redoxpotentiale zu vergleichen. Der Effekt der Ligandensubstitution am Wolfram wurde bereits in den entsprechenden Abschnitten weiter oben diskutiert, während der Fokus hier auf dem relativen Einfluss auf die Isomere untereinander liegen soll.

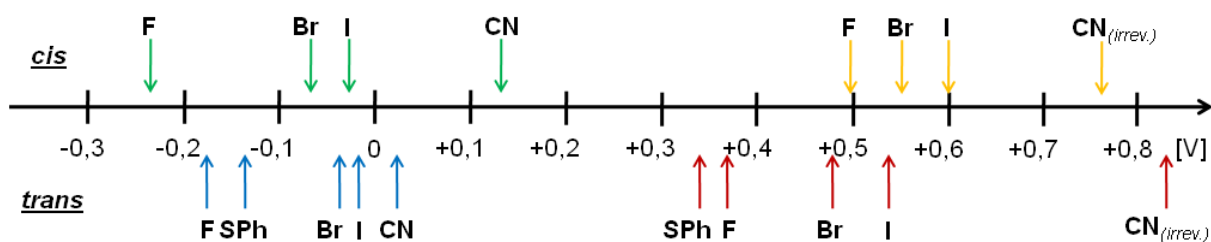


Abbildung 60. Graphische Darstellung der Potentiale der ersten (grün, blau) und zweiten (gelb, rot) Oxidation der zweikernigen, P,S-verbrückten W-Ru-Zweikerner.

Aus Abbildung 60 lassen sich direkt einige Trends ablesen. Während die Potentiale für die erste Oxidation in beiden Isomeren in Abhängigkeit vom X-Liganden in der typischen Reihenfolge auftreten, sind jene der *cis*-Isomere deutlich stärker gestreut als jene der *trans*-Isomere. Das Verhalten spiegelt sich bei der zweiten Oxidation, wo die *trans*-Isomere das größere Redoxfenster aufspannen. Dies ist auch naheliegend, da das

jeweilige Isomer in der Mehrheit der Fälle W-basiert oxidiert und damit von der Substitution stärker beeinflusst ist.

Interessant ist in diesem Kontext aber das Verhalten bei extremen Potentialen ($X = F, CN$). Während die Oxidation im Fluoridkomplex bei Raumtemperatur in beiden Isomeren W-zentriert ist, ist das Potential dieses Schrittes für das *trans*-Isomer im Vergleich mit dem *cis*-Isomer leicht höher (0,04 V). Daraus lässt sich ableiten, dass das W^{II} in den Komplexen mit *trans*-Geometrie generell etwas schwerer zu oxidieren ist und dieser Betrag vor allen Dingen nicht durch die Identität der Liganden bedingt sein kann. Komplementär dazu verursacht der Cyanidligand im Komplex mit *cis*-Isomerie einen massiven Anstieg des Redoxpotentials im Vergleich zum Bromidkomplex. Diese Spezies wird allerdings an Ru oxidiert, weswegen der deutliche Anstieg nicht nur auf die elektronische Verarmung des W zurückgeführt werden kann. Der auf den generellen Verlust an Elektronendichte durch die Gegenwart von CN zurückzuführende Anstieg beträgt 0,06 V im Vergleich zum Bromidkomplex (vgl. *trans*-Br und *trans*-CN). Dies hinterlässt jedoch eine zusätzliche Differenz von 0,13 V für das *cis*-Isomer, die auf eine intrinsische Hinderung des Ru zurückgeführt werden muss, im Falle der *cis*-Geometrie ein Elektron abzugeben.

Obwohl im Fluoridkomplex die zweite Oxidation beider Isomere an Ru lokalisiert ist, liegt auch hier das Potential im Komplex mit *cis*-Geometrie deutlich (wieder 0,13 V) höher als in jenem mit *trans*-Geometrie. Dies beweist die intrinsisch höhere Bereitschaft des Ru in Komplexen mit *trans*-Geometrie, ein Elektron abzugeben. Auch hier zeigt eine Betrachtung der entsprechenden (irreversiblen) Potentiale für die zweite Oxidation der CN-Komplexe den komplementären Trend. Hier, wie bei der ersten Oxidation der Fluoridkomplexe, ist das W im Komplex mit *trans*-Geometrie etwas schwerer zu oxidieren. Den geringsten Unterschied der Potentiale zwischen der ersten und zweiten Oxidation weist der Komplex mit dem Thiophenolatliganden auf, was angesichts der Elektromerie im ersten Oxidationsschritt auch wenig verwunderlich ist.

Zusammenfassend ergibt sich aus dem Vergleich der Potentiale, dass das W^{II}/W^{III} -Potential in Komplexen mit *trans*-Geometrie dadurch bedingt um etwa 0,04 V höher liegt als in den entsprechenden *cis*-Komplexen. Gleichzeitig liegt das Ru^{II}/Ru^{III} -Potential in den *trans*-Spezies um 0,13 V niedriger als in den *cis*-Komplexen.

Eine Betrachtung der strukturellen Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Verbindungen deutet auf einen durch sterische Einflüsse und Wechselwirkungen zwischen den Ligandensphären beider Metallzentren verursachten Effekt hin.

4.4 Begründungsansätze für die Redoxisomerie

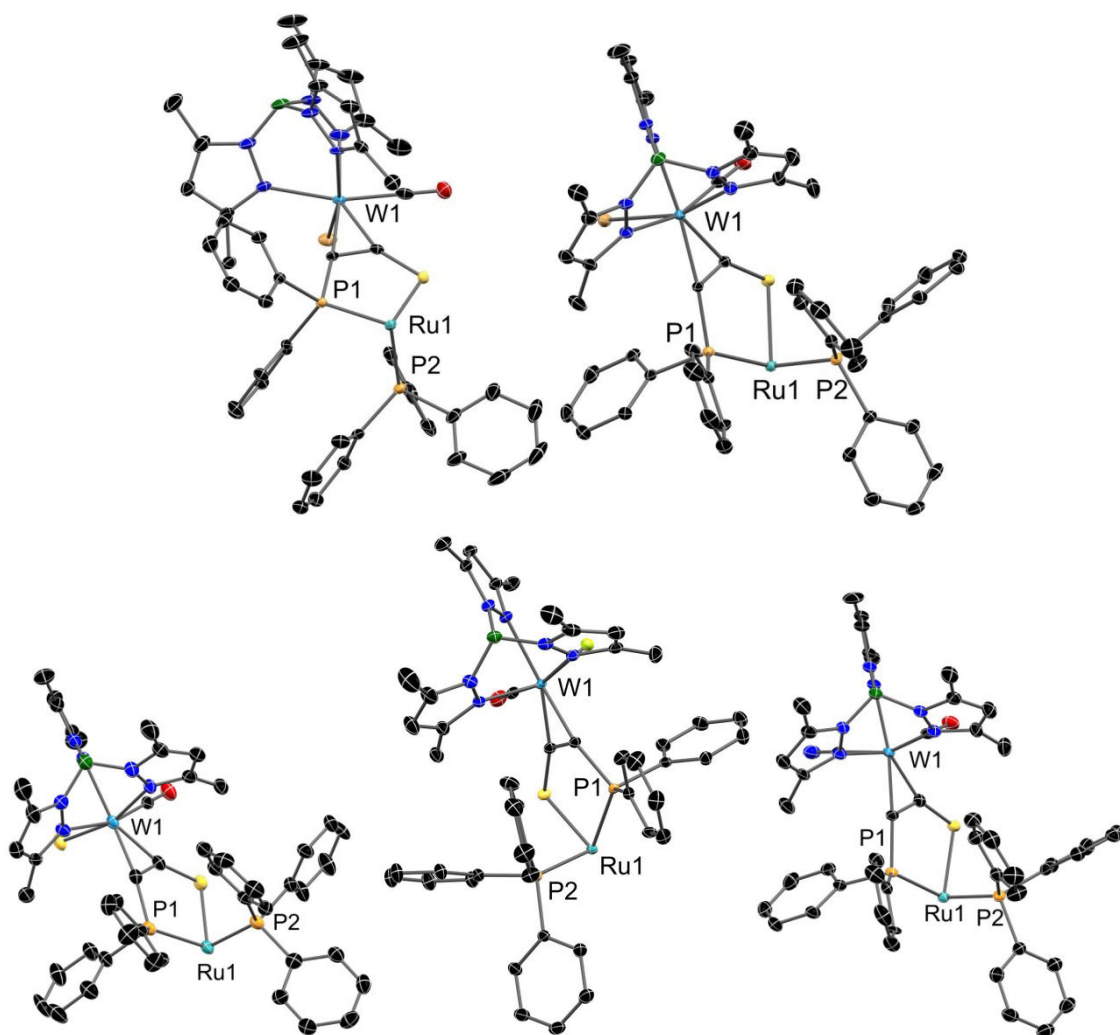


Abbildung 61. Molekülstrukturen von *cis*-**16**^{Br} (oben links), *trans*-**16**^{Br} (oben rechts), *trans*-**16**^{SPh} (unten links), *trans*-**16**^F (unten mittig) und *trans*-**16**^{CN} (unten rechts) im Kristall. Der Cp-Ring an Ru und der Ph-Ring des SPh-Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Wie aus Abbildung 61 ersichtlich ist, weisen alle Komplexe mit *trans*-Geometrie als Strukturmerkmal eine π -Wechselwirkung zwischen zwei Phenylsubstituenten der beiden Phosphane am Ruthenium auf. Dabei orientieren sich die betroffenen Phenylringen in eine der Taschen zwischen den Aromaten des Tp'-Liganden, was eine weitere Stabilisierung der Wechselwirkung mit sich bringen sollte. Das vergleichsweise oben links abgebildete *cis*-Isomer des Bromidkomplexes zeigt zwar ebenfalls π -Stacking, dieses ist jedoch nicht oberhalb des Brückenliganden, sondern in der Peripherie der Verbindung lokalisiert. Im CN-Komplex *cis*-**16**^{CN} ist überhaupt keine solche Wechselwirkung zu beobachten. Damit einhergehend ist der Ebenenwinkel W-Alkin-Ru wie oben beschrieben in den *trans*-Komplexen grundsätzlich ausgesprochen gering.

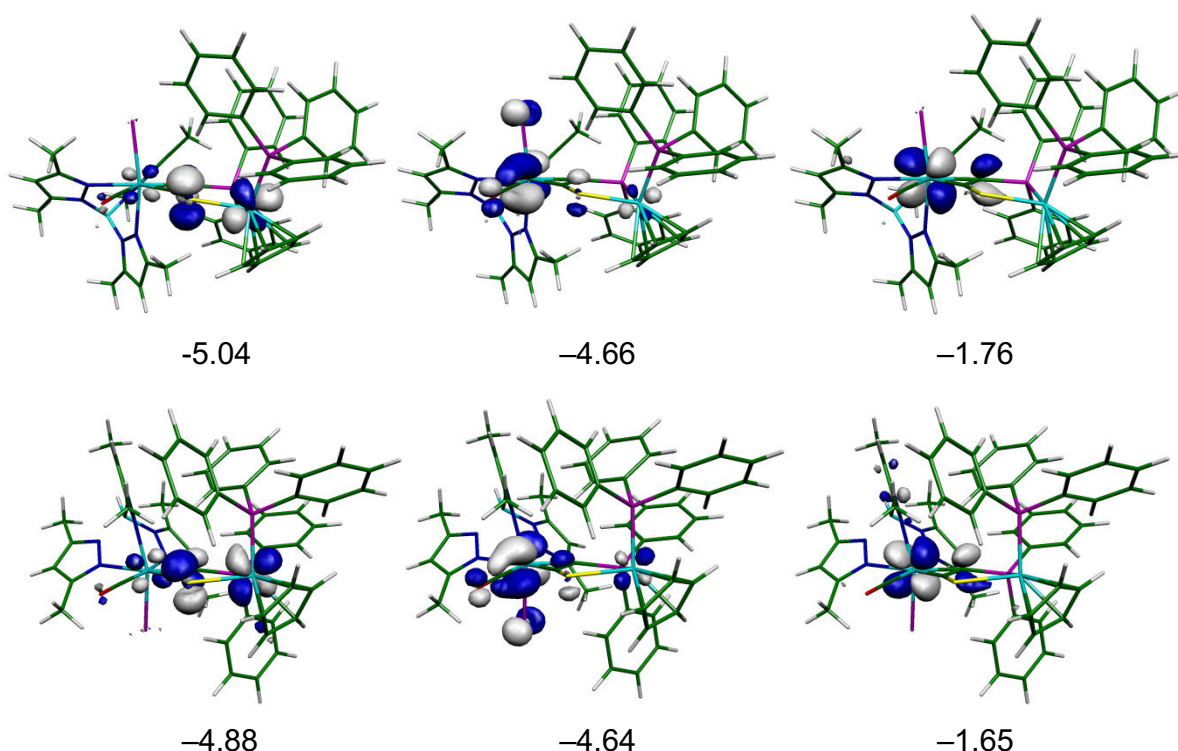


Abbildung 62. Grenzorbitale der Verbindungen **cis-16^{Br}** (oben) und **trans-16^{Br}** (unten): HOMO-1 (links), HOMO (mittig) und LUMO (rechts), Energien in [eV].

DFT-Rechnungen zeigen, dass das HOMO in beiden Isomeren von **16^{Br}** an W lokalisiert ist, nach KOOPMANS' Theorem also die Oxidation dort stattfinden sollte.^[195] Die Energielücke zum HOMO-1 (lokalisiert an Ru und S) ist im *trans*-Isomer allerdings deutlich geringer (0,24 statt 0,38 eV).

Durch einen Oxidationsvorgang verändern sich die Bindungslängen und -Winkel um das Wolframatom laut Strukturoptimierung der Kationen relativ stark. Die W-CO-Bindung wird um etwa 10 pm aufgeweitet, während die transständige W-N-Bindung ebenso wie die W-Br-Bindung um etwa den gleichen Betrag verkürzt werden. Der Br-W-CO-Winkel wird von 94,9 ° auf 86,2 ° verringert, was eine relativ starke Verschiebung des Tp'-Liganden mit sich führt. Diese wird leicht daran ersichtlich, dass sich der B-W-Ru-Winkel von 134,2 ° in **cis-16^{Br}** auf 121,7 ° in [**cis-16^{Br}**]⁺ verringert. In jener Verbindung stellt diese strukturelle Änderung auch keine große Barriere für das System dar, sodass sich das Kation auf diese Weise zu stabilisieren vermag. In [**trans-16^{Br}**]⁺ hingegen verhindert die beschriebene Wechselwirkung zwischen den Ligandensphären der Metalle eine solche Struktur-Relaxation. In der Folge muss sich das System auf anderem Wege stabilisieren, was angesichts der geringen Lücke zwischen W-basiertem und Ru-basiertem Kation durch einen Ladungsübertrag auf jene Seite des Komplexes stattfindet. Rechnungen

4.4 Begründungsansätze für die Redoxisomerie

ergeben für **[*trans*-16^{Br}]⁺** eine im Vergleich zum Neutralkomplex um 13 pm verkürzte Ru-S-Bindung und aufgrund der schlechteren π -Rückbindungsfähigkeit des höher oxidierten Metalls etwas aufgeweitete Ru-P und Ru-Cp-Abstände, was gut mit literaturbeschriebenen, experimentellen Daten im Einklang steht.^[196] Damit stört die Aromaten-Wechselwirkung bei einem Ru-basierten Kation von **[*trans*-16^{Br}]⁺** nicht die Relaxation, weshalb der Komplex diesen Zustand bevorzugt.

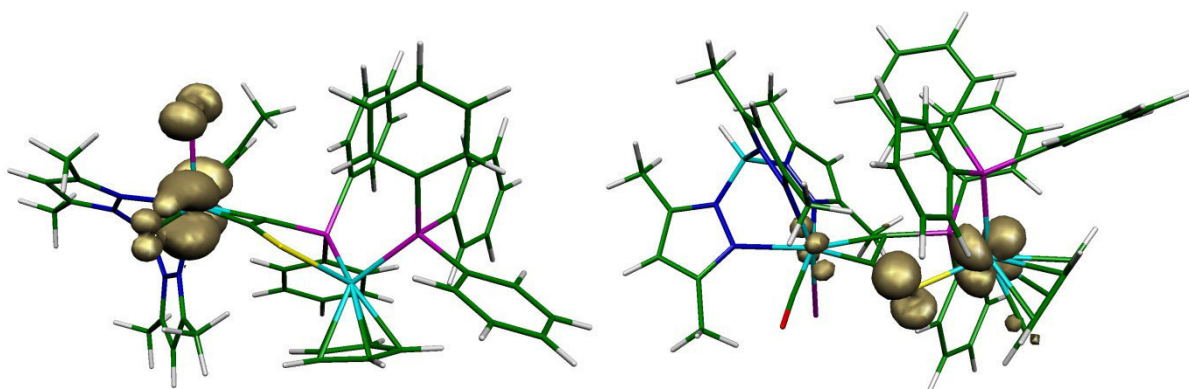


Abbildung 63. Optimierte Spindichten für **[*cis*-16^{Br}]⁺** und **[*trans*-16^{Br}]⁺** (b3lyp/def2-TZVP/ECP{W,Ru}).

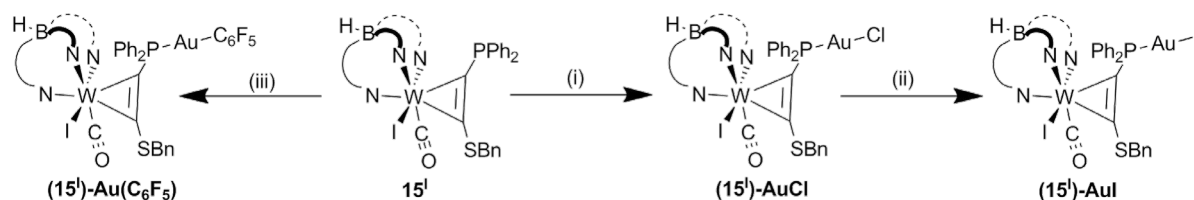
Abbildung 63 zeigt die berechneten Spindichteverteilungen der Kationen von ***cis*-16^{Br}** und ***trans*-16^{Br}**, das Ergebnis steht in gutem Einklang mit den spektroskopischen Befunden. Im Rahmen der DFT-Rechnungen gelang es außerdem, für **[*trans*-16^{Br}]⁺** ein zweites, lokales Minimum für den experimentell nicht beobachteten W^{III}-Zustand zu finden.

5 Weitere Untersuchungen mit P,S-Donor-Alkinkomplexen

Da sich die Verwendung des Alkinkomplexes mit P,S-Donorgruppen bislang auf die oben gezeigten Rutheniumverbindungen beschränkte, lagen Experimente zur Darstellung weiterer mehrkerniger Komplexe nahe. Dafür sollten Metalle zum Einsatz kommen, die sowohl mit Phosphanen, als auch mit Thiolaten/ Thioethern stabile Bindungen eingehen. Die Wahl fiel dabei auf Untersuchungen an Gold (durch mich betreute Bachelorarbeit von PARDEMANN^[181]) und Platin (durch mich betreute Bachelorarbeit von REIHWALD^[197]), wobei bei ersterem zwei- und bei letzterem dreikernige Komplexe das Ziel waren.

Als Donoralkinkomplex kam für die Umsetzung mit Au-Komplexen $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{SBn})]$ **15^I** zum Einsatz, der auch der erste Vertreter war, an dessen Rutheniumkomplex Redoxisomerie gefunden wurde. Durch Verdrängung von Dimethylsulfid aus dem eingesetzten $[(\text{SMe}_2)\text{AuCl}]$ sollte so eine Koordination entweder über den Alkin-Benzylthioether oder über P realisiert werden.

Schema 36. Darstellung der Goldkomplexe mit dem P,S-Komplexliganden **15^I**.



- (i) $[\text{Au}(\text{Cl})(\text{SMe}_2)]$, THF, rt
- (ii) NaBAr^F , $n\text{-Bu}_4\text{-I}$, THF, rt
- (iii) $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, THF/ Et_2O , rt

Umsetzung von **15^I** mit $[(\text{SMe}_2)\text{AuCl}]$ führte tatsächlich zu einer Koordinierung über das Phosphan, wobei das Schwefelatom keine Wechselwirkung mit dem neuen Metallzentrum eingeht. In der Kristallstruktur des zweikernigen Komplexes ist am Gold eine Fehlordnung des eingesetzten Chlorides mit Iodid zu beobachten (Abbildung 64 links). Die hohe Iodophilie des Au konnte bestätigt werden, indem nach Umsetzung mit NaBAr^F und TBA-I die Verbindung chloridfrei isoliert werden konnte. Im Vergleich zu **15^I** weist die AuCl-Spezies **(15^I)-AuCl** eine Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals von 18,2 zu 38,3 ppm auf, die AuI-Verbindung **(15^I)-AuI** noch einmal einen höheren Wert von

44,0 ppm. Die IR-Spektren folgen einem entgegengesetzten Trend, wobei die CO-Anregungsenergie von **15^I** (1924 cm⁻¹) in Folge der Koordination von AuCl um 14 Wellenzahlen zu höheren Frequenzen verschoben wird. Der Cl-I-Austausch verringert die Differenz auf 5 cm⁻¹. Die Bindungslänge von 224,1(2) pm des Goldes zum Phosphan ist in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten für P-Au-X Komplexe (X= Cl, I).^[198]

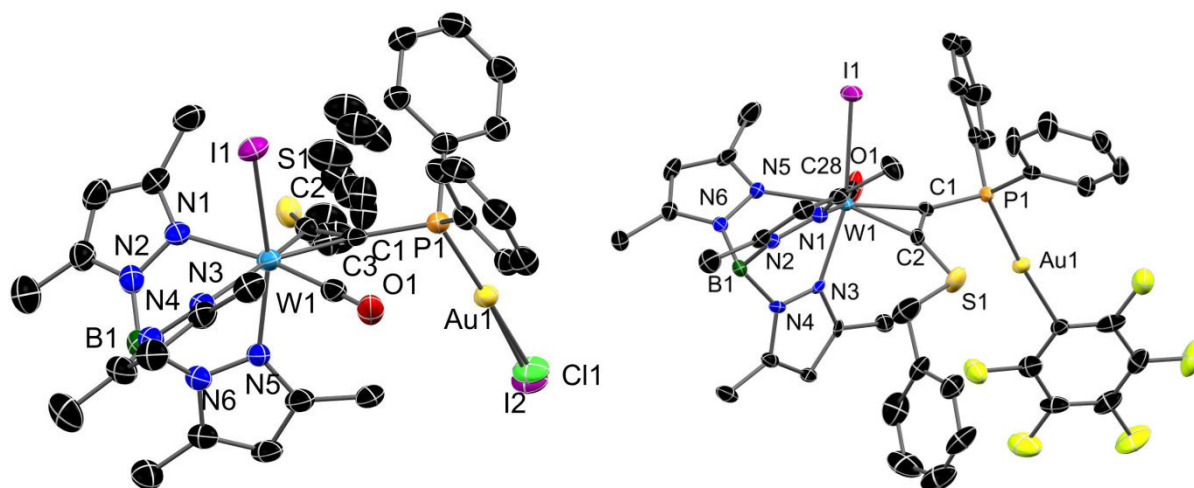


Abbildung 64. Gemischte Molekülstrukturen von **(15^I)-AuCl** und **(15^I)-AuI** (links) und **(15^I)-Au(C₆F₅)** (rechts) im Kristall. H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Um möglicherweise doch eine Koordination über den Schwefel zu realisieren, wurden in der Folge Versuche mit Gold in der Oxidationsstufe III durchgeführt, da die höhere Ladung eine Triebkraft in die gewünschte Richtung darstellen sollte. Die Wahl fiel auf den in einer Grignard-Reaktion herstellbaren Vorläuferkomplex $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$,^[199] welcher durch seine gute Löslichkeit und Substituierbarkeit geeignet erschien. Überraschenderweise konnte als Produkt auch hier eine Au^I-Verbindung isoliert werden, welche eine hohe Ähnlichkeit zu den Halogenidkomplexen aufweist. Die starke Wechselwirkung zwischen Gold und dem Pentafluorophenylliganden ist augenscheinlich vorteilhaft, da der Au-P-Abstand hier mit 228,9(2) pm im Vergleich zum Halogenid um 4 pm aufgeweitet ist. Die Identität der Reduktionsäquivalente konnte nicht geklärt werden, wobei es unter den Reaktionsbedingungen zu einer reduktiven Eliminierung von C₁₂F₁₀ kommen könnte. Da von **(15^I)-Au(C₆F₅)** nur einige Kristalle erhalten wurden, ist von komplexen Vorgängen in Lösung auszugehen. Das Vorliegen des ebenfalls kristallisierten Nebenproduktes **[(15^I)₂-Au][Au(C₆F₅)₃I]** (Abbildung 65) bestätigt das Vorliegen unterschiedlicher Spezies in Lösung, auch wenn die Strukturlösung lediglich zur Bestimmung der Konnektivität geeignet war.

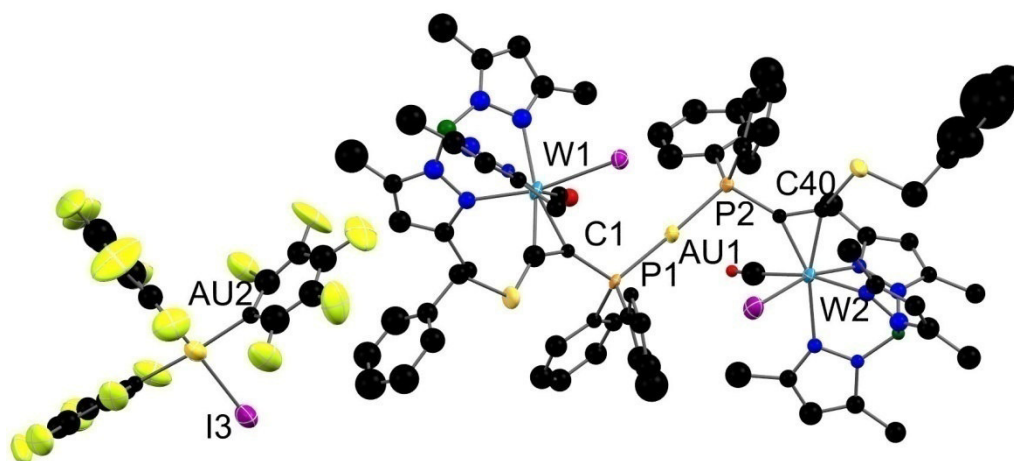


Abbildung 65. Nicht finalisierbare Molekülstruktur eines Nebenproduktes der Reaktion zu **(15^I)-Au(C₆F₅)** im Kristall. H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Neben der direkten Bindung eines Anions an das Goldzentrum konnte also auch eine symmetrische Koordination zwischen den P-Atomen zweier Komplexliganden gefunden werden. Der so gebildete dreikernige Komplex trägt eine positive Ladung, wobei als Gegenion [Au(C₆F₅)₃I] vorliegt. Dieses Strukturmotiv ist literaturbekannt^[200] und zeigt, dass zumindest ein Teil der eingesetzten Substanz in der Oxidationsstufe III verbleibt.

Da Au^I offenbar keine Wechselwirkung mit dem Schwefel eingeht und Au^{III} zu Redoxprozessen neigt, wurde für weitere Versuche auf das redoxstabilere Platin in der Oxidationsstufe II zurückgegriffen.

Im Rahmen der Bachelorarbeit von REIHWALD wurde hierzu zunächst der Komplexligand [(Tp*)W(CO)(Cl)(Ph₂PC₂SBn)] **20** hergestellt, was angesichts der Cl-Substitution im Rückgrat Fehlorderungen verhindern sollte, da die meisten Vorläuferkomplexe ebenfalls Chlorid tragen. Im Gegensatz zu allen anderen bisher diskutierten P,S-Komplexliganden ließen sich an **20** die Alkin-Rotamere der Verbindung durch Chromatographie leicht trennen und getrennt charakterisieren. Das Erhitzen einer Probe des reinen Isomers **20-(P_{syn})** in Toluol führte nach einer Stunde zu einer etwa statistischen Verteilung, das jeweils gewünschte Rotamerenverhältnis lässt sich also gezielt einstellen. Da auch die mit einem H₃SBn- (**19**) und H₃PPh₂-Alkin (**4^{Cl}**) versehenen Komplexe kristallisiert werden konnten, bietet sich ein Vergleich an, um sowohl den Einfluss der Alkinsubstituenten als auch den der Rotationsisomerie abzuschätzen.

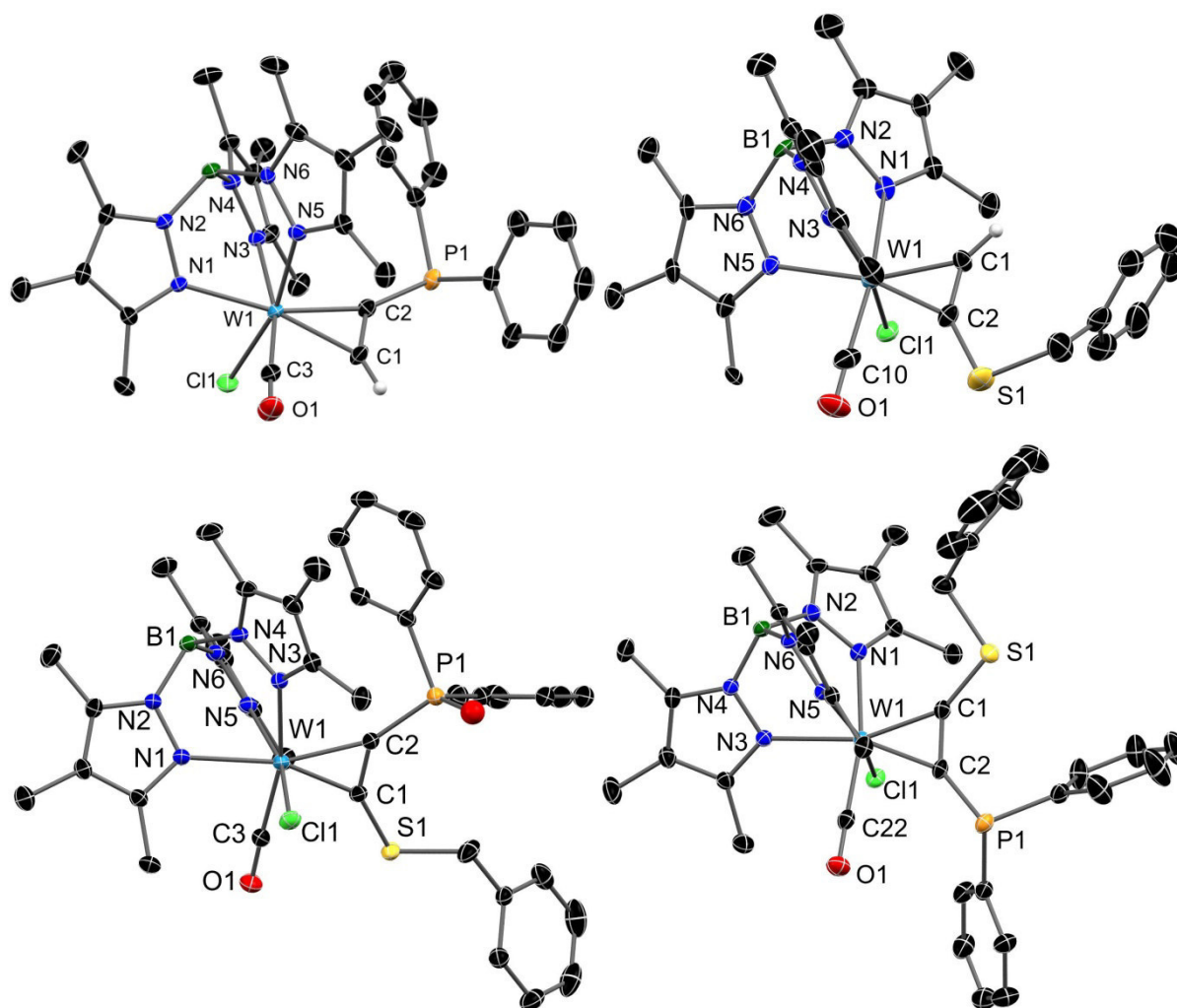


Abbildung 66. Molekülstrukturen von **4^{Cl}** (oben links), **19** (oben rechts), **20-(S_{syn})** (unten links) und **20-(P_{syn})** (unten rechts) im Kristall. Die meisten H-Atome sowie co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. **20-(S_{syn})** ist zu etwa 9 % P-oxidiert.

Wie durch einen Blick auf die Strukturen ersichtlich ist, wurde vom Monophosliganden **4^{Cl}** das einzig gebildete *anti*-P,CO-Isomer kristallisiert und vom Benzylthioacetylenkomplex **19** das *syn*-S,CO-Isomer, während in Lösung eine nahezu statistische Verteilung der Rotationsisomere vorliegt. S,P-Alkinkomplex **20-(S_{syn})** stellt folglich eine Art Kombination der beiden Verbindungen **4^{Cl}** und **19** dar, während das analoge **20-(P_{syn})** das entgegengesetzte Rotationskonformer ist. Es ist aus den vier Strukturen auch wieder ersichtlich, dass eine Phenylgruppe des Phosphans mit dem π -System des Tp*-Liganden wechselwirkt, während die Benzylgruppe am Schwefel diesem eher ausweicht.

5 Weitere Untersuchungen mit P,S-Donor-Alkinkomplexen

Tabelle 23. Ausgewählte Bindungslängen (pm), -Winkel (°), NMR-Verschiebungen (ppm), IR-Banden (cm⁻¹) und Redoxpotentiale (V) für **4^{Cl}**, **19**, **20-(S_{syn})** und **20-(P_{syn})**.

	4^{Cl} (H _{syn} , P _{anti})	19 (S _{syn} , H _{anti})	20-(S_{syn}) (S _{syn} , P _{anti})	20-(P_{syn}) (S _{anti} , P _{syn})
W-Cl	242,5(1)	243,0(3)	243,4(1)	242,8(1)
W-CO	196,4(4)	193,5(18)	196,0(2)	197,0(3)
W-C _{syn}	203,0(4)	205,1(14)	204,9(2)	206,2(2)
W-C _{anti}	205,2(4)	201,9(13)	204,2(2)	203,0(3)
W-N _{trans Cl}	220,7(3)	216,8(13)	217,2(2)	217,0(2)
W-N _{trans CO}	223,5(3)	224,1(11)	223,9(2)	220,0(2)
W-N _{trans CC}	222,0(3)	223,5(10)	224,1(2)	222,8(2)
C-C _{Alkin}	132,7(6)	128,5(19)	133,6(2)	133,2(4)
P-C _{Alkin}	178,2(4)	-	178,8(2)	178,6(3)
S-C _{Alkin}	-	171,2(14)	170,7(2)	169,4(3)
CCP	133,9(3)	-	138,0(2)	135,9(2)
CCS	-	141,9(12)	143,0(2)	136,6(2)
δ ¹ H (Alkin-H)	13,34	11,80	-	-
δ ³¹ P	-	-	14,8	16,7
ν _{CO}	1909	1910	1913	1914
E(1/2)	+0,03	-0,02	-0,07	-0,11

Die Verbindungen sind sich trotz verschiedener Alkinsubstituenten erstaunlich ähnlich. Es sind allerdings einige Zusammenhänge zwischen Geometrie, strukturellen Parametern und spektroskopischen Eigenschaften zu verzeichnen.

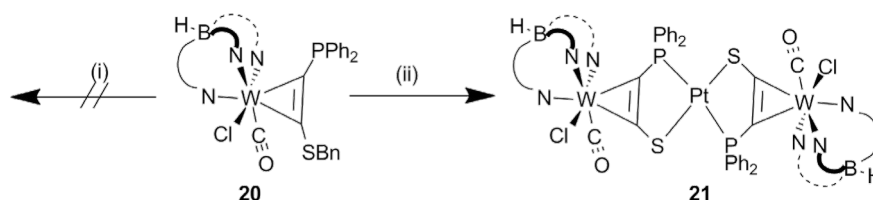
Der Abstand des Wolframs zum *syn*-CO-ständigen Alkinkohlenstoff ist im Durchschnitt etwas größer als jener zum *anti*-ständigen. Einzig im Monophosliganden **4^{Cl}** zeigt sich das gegenteilige Verhalten, vermutlich um eine stärkere Wechselwirkung des Phenylrings am Phosphor mit dem Tp*-Liganden zu ermöglichen. Diese Verbindung weist auch den geringsten Abstand des Zentralatoms zum Chlorid und die längste der zu diesem *trans*-ständigen W-N-Bindung auf. Überraschenderweise führt dies gleichzeitig zur geringsten Anregungsenergie für die CO-Valenzschwingung und das höchste Redoxpotential. Eine Erklärung für dieses paradoxe Verhalten könnte in einer Delokalisierung der durch Oxidation generierten Ladung durch das in allen anderen Verbindungen enthaltene Schwefelatom liegen. Die Abwinklung des P-Atoms vom Alkin ist im Monophosliganden **4^{Cl}** am stärksten ausgeprägt, die Abwinklung des S-Atoms vom Alkin in **20-(P_{syn})**. Da das betroffene Atom jeweils in *anti*-Position steht, könnte ein sterischer Zusammenhang mit dem großen Tp*-Liganden vermutet werden. Die W-C_{Alkin}-

Abstände sind in den mit zwei Alkin-Substituenten versehenen Verbindungen etwas aufgeweitet, was sich aber weder durch eine signifikante Änderung der C-C-Bindungslänge, noch einen merklichen Trans-Einfluss bemerkbar macht.

Sowohl zwischen den terminalen Alkinen als auch den Rotationkonformeren mit P-Substitution zeigt sich in den NMR-Spektren der abschirmende Einfluss des Tp^* -Liganden auf die *anti*-Position, indem die jeweiligen Resonanzen hochfeldverschoben sind. Besonders stark ist dieser Einfluss auf die CH_2 -Protonen der Benzylgruppe, welche in **20-(S_{syn})** bei durchschnittlich 3,07 ppm und in **20-(P_{syn})** bei 4,34 ppm chemischer Verschiebung zu finden sind. Die beobachteten Redoxpotentiale für **20-(S_{syn})** und **20-(P_{syn})** liegen beide deutlich unterhalb jener der Komplexe mit terminalen Alkinen, während ihre CO-Schwingung bei höheren Wellenzahlen angeregt wird.

Die Isomere von **20** wurden dann zur Synthese der Platinverbindung eingesetzt. Dabei wurde zunächst in Analogie zu den Rutheniumkomplexen versucht, nach einer Koordination über P durch reduktive Spaltung des Thioethers das Thiolat zu erzeugen und zur Reaktion zu bringen. Dies war nicht erfolgreich, weshalb in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren^[201] versucht wurde, das Platin selbst als Vermittler der Reduktion bei hohen Temperaturen zu nutzen.

Schema 37. Versuchte Synthesewege zum W_2Pt -Zweikerner **21**.



- (i) 1. $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$, THF, rt 2. KC_8 , THF, -40°C auf rt
(ii) $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$, DCB, 120°C

Nach etwa einstündigem Erhitzen in 1,2-Dichlorbenzol und anschließender Chromatographie konnte die Zielverbindung in mäßigen Ausbeuten erhalten werden. Zur Untersuchung des Mechanismus wurde die Reaktionslösung in einem Versuch abdestilliert und einer GC/MS zugeführt. Neben den offensichtlichen Bestandteilen 1,2-Dichlorbenzol und COD wurde die Bildung von Benzylchlorid ($\text{Ph-CH}_2\text{Cl}$) erwartet. Gefunden wurde allerdings nur Benzalchlorid (Ph-CHCl_2), was für ein konzentriertes Abspalten beider Chloride mit einer Benzylgruppe des Schwefels spricht. Alternativ

könnte eine in der Lösung enthaltene Spezies auch die Disproportionierung von zunächst gebildetem Benzylchlorid vermitteln.

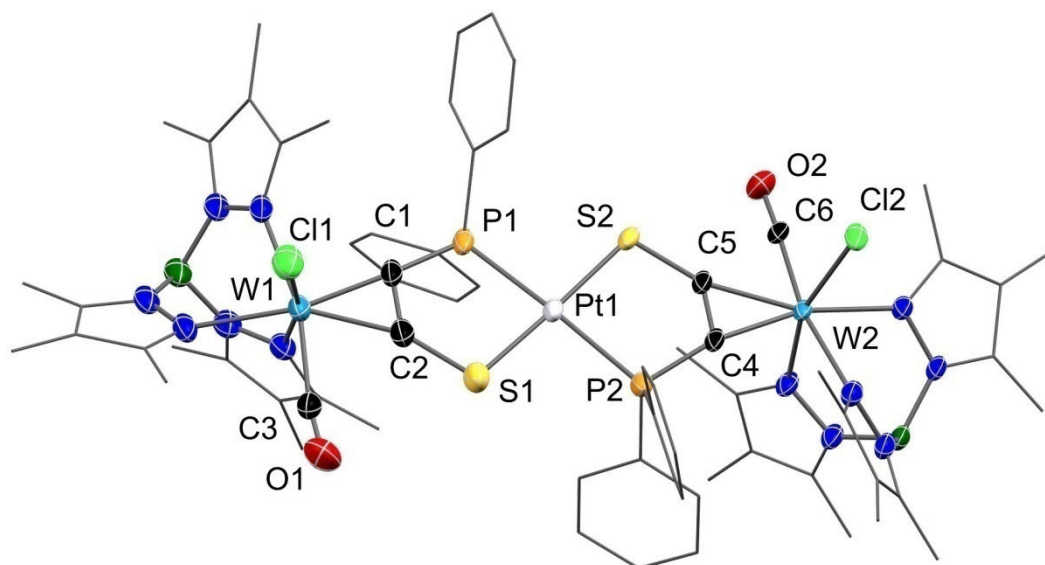


Abbildung 67. Molekülstruktur von **21** im Kristall. H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt und C-Atome in Aromaten im Drahtmodell dargestellt.

Verbindung **21** zeigt in der Koordinationssphäre des Platins eine *trans*-Anordnung der Donoratome des Alkins und mit einer Winkelsumme von $360,3^\circ$ eine nahezu vollkommene Planarität. Dabei sind die P-Pt-S-Winkel für die Donoratome des gleichen Alkins mit durchschnittlich $88,7^\circ$ etwas kleiner als jene zwischen den Donoratomen verschiedener Alkine mit $91,4^\circ$. An beiden Wolframzentren liegt das *syn*-S,CO-Rotationskonformer vor. Im Vergleich zum entsprechenden Einkerner **20**-(**S_{syn}**) verstärkt sich die Abwinklung des Schwefels von $143,0^\circ$ auf $130,5^\circ$ und jene des Phosphors von $138,0^\circ$ auf $115,0^\circ$, was in etwa dem Betrag in den Rutheniumkomplexen **16^x** entspricht. Der C-C-Abstand im koordinierten Alkin ist gleichzeitig um etwa 1,3 pm aufgeweitet. Obwohl die Pt-S-Bindung einen elektrostatischen Anteil aufweisen sollte, ist die Bindungslänge von Pt zu S (232,8 pm) leicht länger als jene zu P (230,5 pm).

Eine Wellenzahl von 1914 cm^{-1} im Vergleich zum Einkerner mit 1913 cm^{-1} zeigt, wie bereits bei den Rutheniumkomplexen, dass sich Koordinationsverschiebung und der Effekt der generierten negativen Ladung am Schwefel nahezu völlig kompensieren. Ein einzelnes Singulett bei 28,7 ppm im ^{31}P -NMR zeigt die hohe Symmetrie der Verbindung an. Im Vergleich zum Einkerner stellt dies eine Koordinationsverschiebung um 13,9 ppm dar und das Signal weist deutliche ^{195}Pt -Satelliten (natürliche Häufigkeit 34 %; $^1J_{\text{PPt}} = 2861\text{ Hz}$) auf.

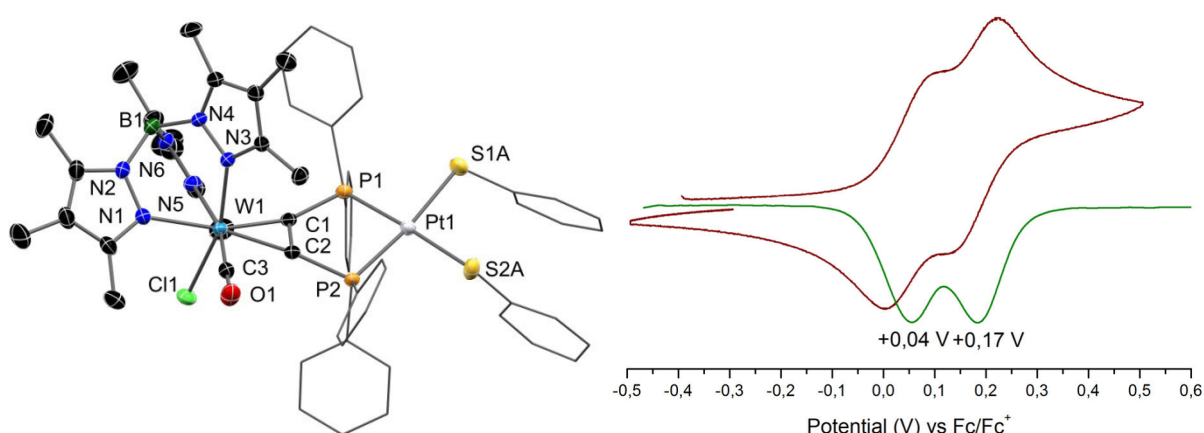


Abbildung 68. Molekülstruktur von $(5^{Cl})\text{-Pt}(\text{SPh})_2$ im Kristall (links). H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt und C-Atome in Phenylringen im Drahtmodell dargestellt. CV und Differenz-Puls-Voltammetrie von **21** (rechts).

Um die Bindungssituation um das Platinion besser einordnen zu können, sollte eine vergleichbare Verbindung hergestellt werden, in welcher im Gegensatz zu **21** eine *cis*-Anordnung der P- und S-Liganden vorliegt. Hierfür wurde der Platindichlorid-Komplex $(5^{Cl})\text{-PtCl}_2$ in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[202] mit in situ generiertem Thiophenolat umgesetzt und so in nahezu quantitativer Ausbeute der zweikernige Komplex $(5^{Cl})\text{-Pt}(\text{SPh})_2$ erhalten.

Die Unterschiede in den Eigenschaften von *cis*- und *trans*- P_2S_2 -Komplexen des Platins sind in der Literatur beschrieben.^[202,203] Kristallographisch wurden Paare mit den jeweils gleichen P- und S-Donoren noch nicht untersucht, wohl aber diejenigen von Seleniden mit SePh- und PPh_3 -Liganden,^[204] in welchen im *cis*-Isomer ein Platin-Phosphor-Abstand von 229 pm und ein Platin-Selen-Abstand von 247 pm zu finden sind. Dagegen zeigt das *trans*-Isomer eine Aufweitung ersterer auf 232 pm und eine Verkürzung letzterer auf 245 pm. Das gleiche Bild zeigt sich im Vergleich von **21** (*trans*) und $(5^{Cl})\text{-Pt}(\text{SPh})_2$ (*cis*). Hier sind die Platin-Phosphor-Abstände in der *cis*-Verbindung im Vergleich zur *trans*-Verbindung etwa 4 pm kürzer (226 und 230 pm) und die Platin-Schwefel-Abstände etwa 3 pm länger (236 und 233 pm). Die Abhängigkeit der Bindungslängen von der Geometrie kann auf die π -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Metall und Liganden zurückgeführt werden. Die *cis*-Anordnung der Thiolate führt augenscheinlich auch zu einer gewissen elektrostatischen Abstoßung, da der S-Pt-S-Winkel mit $95,8^\circ$ in $(5^{Cl})\text{-Pt}(\text{SPh})_2$ recht groß ist. Die P-Pt-S und P-Pt-P-Winkel sind etwas kleiner als 90° , was dann insgesamt wieder zu einer Winkelsumme von annähernd 360° führt. Es ist

außerdem eine offensichtliche π -Wechselwirkung zwischen den Aromaten der Thiophenolate (Abbildung 68, links) zu verzeichnen.

Die interessanteste Fragestellung, welche sich für die Verbindung **21** ergibt, ist jene nach dem Vorhandensein oder der Ausprägung von intermetallischer Kooperativität. Im CV (Abbildung 68, rechts) zeigt der Dreikerner zwei nahe beieinander auftretende Oxidationsprozesse bei +0,04 und +0,17 V gegen das Fc/Fc⁺-Paar. Eine irreversible Reduktion bei -2,10 V kann vermutlich dem Abscheiden elementaren Platins zugeordnet werden und wurde nicht chemisch realisiert. Der mit ebenfalls zwei anionischen und zwei Phosphanliganden ausgestattete Komplex [PtCl₂(PPh₃)₂] erfährt eine solche Reduktion bei -1,43 V gegen SCE^[205] (entspricht -1,86 V gegen Ferrocen^[206]). Die beiden Oxidationsprozesse wurden in Lösung stöchiometrisch vollzogen, wobei sukzessive zunächst 0,9 und dann erneut 1,2 Äquivalente AcFc-BF₄ zugegeben wurden. Dies ermöglicht besonders eine Untersuchung des Verhaltens nach der ersten Oxidation, wofür das Vorliegen von restlicher Neutralverbindung für die Auswertung weniger störend ist als bereits vorhandenes, doppelt oxidiertes Produkt.

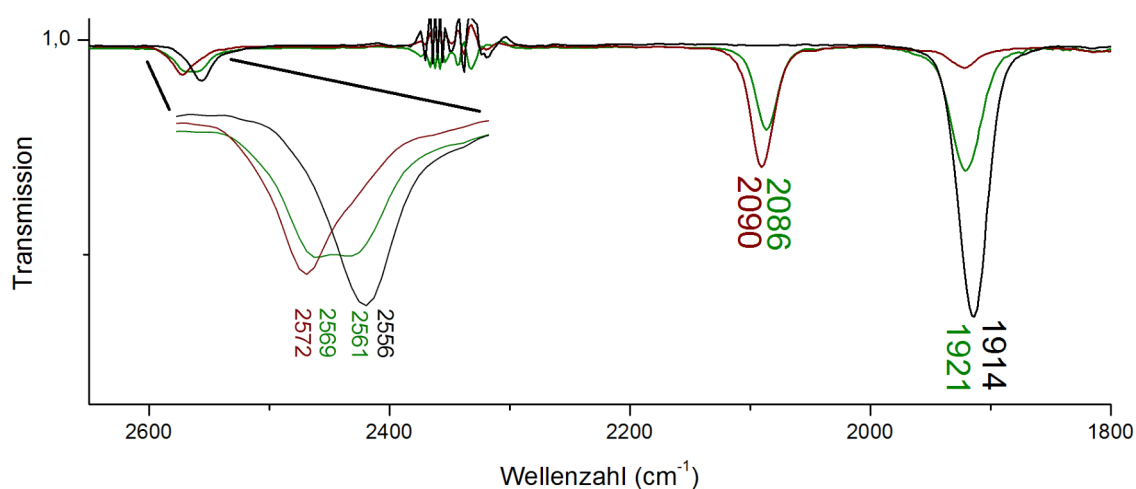


Abbildung 69. IR-Spektren von **21** (schwarz), nach Zugabe von 0,9 Äquivalenten (grün) und erneut 1,2 Äquivalenten AcFc-BF₄ (rot).

Tatsächlich zeigen die IR-Spektren der Verbindungen einen interessanten Verlauf. Die erste Oxidation hinterlässt zwei CO-Banden mit circa halber Intensität in Relation zur Neutralverbindung, von denen eine eine Verschiebung um 172 cm⁻¹ erfährt, während die andere um gerade einmal 7 cm⁻¹ verschoben wird. Somit liegt klar eines der Wolframzentren in der Oxidationsstufe III vor, während das andere von dieser Ladung durch Delokalisierung nur gering, aber bemerkbar beeinflusst wird. Gleichzeitig ist auch für die BH-Schwingungen ein ähnliches Bild zu beobachten. Die scharfe Bande bei

2556 cm⁻¹ spaltet sich durch die erste Oxidation in zwei neue bei 2561 und 2569 cm⁻¹ auf, wobei letzteres typischerweise auf eine positive Ladung des Komplexes hindeutet. Nach Zugabe weiteren Oxidationsmittels wird nun offenbar auch das zweite Wolframzentrum oxidiert, was sich durch das Verschwinden der CO-Bande im Bereich für Neutralkomplexe äußert, während eine neue bei 2090 cm⁻¹ auftaucht. Ganz analog zu den Rutheniumkomplexen zeigt die Carbonylbande des Dikations somit eine Verschiebung etwa um die Summe der durch die einzelnen Schritte am jeweiligen Metall ausgelösten Effekte. Das gleiche gilt für die BH-Schwingung des zweifach geladenen Komplexes, welche nun bei 2572 cm⁻¹ zu finden ist.

Das Verhalten deutet darauf hin, dass die Platinbrücke eine deutlich geringere Kooperation zwischen den Metallen zulässt, als dies in den nur durch das Donoralkin getrennten Zentren in den Rutheniumkomplexen der Fall ist. Dort verursacht eine Oxidation von Ru^{II} zu Ru^{III} typischerweise eine Verschiebung um 20-30 cm⁻¹ an Stelle der hier gefundenen 7 cm⁻¹, während der Effekt einer W^{II}/W^{III}-Oxidation in beiden Fällen zu Verschiebungen um 170 cm⁻¹ führt. Nach der Methode von GEIGER lässt sich aus dem Verhältnis der CO-Schwingungsverschiebungen der Anteil der Ladung auf dem jeweils nicht direkt oxidierten Metallzentrum berechnen.^[207] Dafür werden die Wellenzahlen der neutralen und doppelt oxidierten Spezies als Referenzen genutzt und zur im einfach oxidierten Zustand beobachteten Differenz ins Verhältnis gesetzt. Für **21** ergibt sich damit ein Anteil der durch die erste Oxidation generierten Ladung auf dem zweiten Wolframzentrum von $[\text{cm}^{-1}]^{(4+7)} / \{2(2090-1914)\} = 3,1 \%$.

Zusammenfassend konnte die Breite der mit P,S-Alkinliganden hergestellten mehrkernigen Komplexe um Gold- und Platinverbindungen erweitert werden. Gold (Oxidationsstufen I, III) scheint mit der Thioether-Funktion des Alkins nur schwer zur Reaktion zu bringen zu sein. Platin (Oxidationsstufe II) hingegen vermittelt die Generierung des Thiolatdonors bei hohen Temperaturen von selbst. Der gebildete Dreikerner mit zwei Wolfram- und einem verbrückenden Platinzentrum zeigt ein komplexes Redoxverhalten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden diverse Komplexe des Typs $[(Tp)W(CO)(X)(Alkin)]$ hergestellt. Die side-on-koodinierten Alkine tragen in ihren α -Positionen dabei PPh_2 - und SBn -Gruppen, wobei aus letzteren durch reduktive Abspaltung des Benzyls Thiolate freigesetzt werden können. Über die Phosphan- und Thiolatfunktionen ist es dann möglich, alkinverbrückte mehrkernige Komplexe zu erhalten. Die Eigenschaften der ein- und mehrkernigen Komplexe lassen sich durch die Wahl des X-Liganden gezielt einstellen.

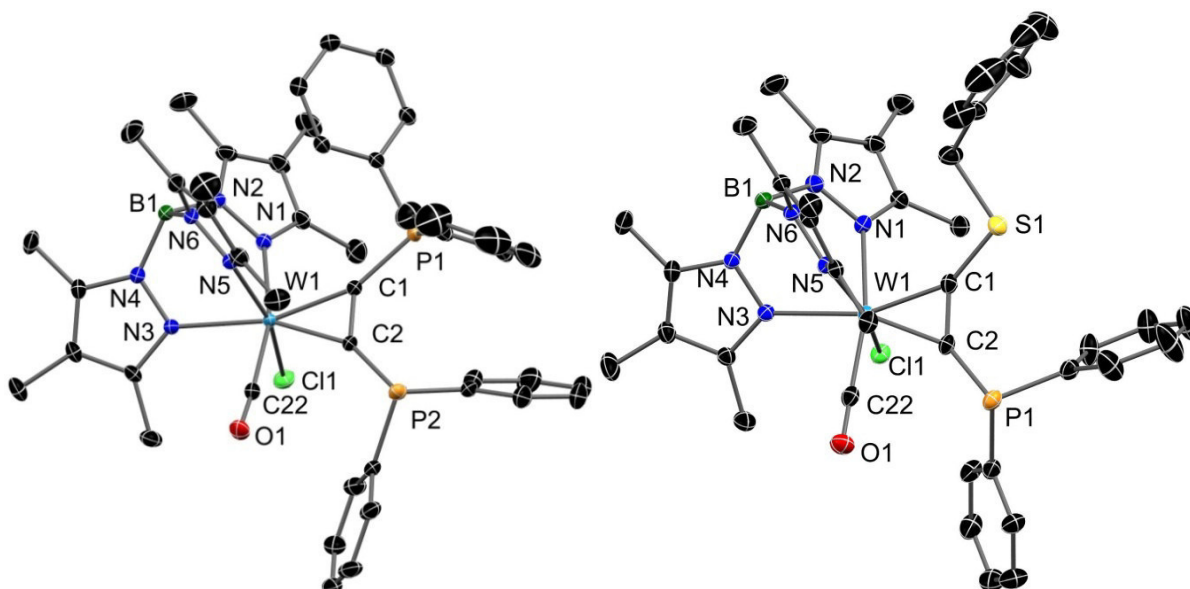


Abbildung 70. Molekülstrukturen des α -P,P-substituierten Komplexes **5^{Cl}** (links) und des α -P,S-substituierten Komplexes **20-(P_{syn})** (rechts) im Kristall. Beide Komplexe tragen in X-Position Chlorid. H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die Verbindungen des Typs $[(Tp^*)W(CO)(X)(C_2\{PPh_2\}_2)]$ (gezeigt für X = Cl in Abbildung 70, links) mit X = OR, X = SR und X = F sind ausgesprochen elektronenreiche Komplexe, was sich durch niedrige ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Alkin-Phosphate sowie vergleichsweise hohe Abstände des dem X-Liganden *trans*-ständigen Tp^* -N-Atoms vom Wolfram äußert. Insbesondere die bisher wenig untersuchten Alkoholate bieten Potential für zukünftige Untersuchungen, da sie ausgesprochen niedrige W^{II}/W^{III} -Oxidationspotentiale mit sich bringen und bisher wenig Beachtung fanden.

Bei Verwendung klassischer Halogenidliganden ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) konnten die Ansatzgrößen und damit die erhaltenen Mengen der $\text{C}_2(\text{PPh}_2)_2$ -Komplexe auf Multigramm-Maßstab angehoben und die Zahl der Reaktionsschritte durch Eintopfreaktionen reduziert werden. Die Cl- und Br-substituierten Vertreter zeigen, ebenso wie der in der Synthese etwas aufwändigere Iodidkomplex, $\text{W}^{\text{II}}/\text{W}^{\text{III}}$ -Halbstufenpotentiale um jenes des Ferrocens. Sie erwiesen sich als Moleküle der Wahl für sämtliche neuen Versuche an $\text{W}^{\text{II}}\text{-C}_2(\text{PPh}_2)_2$ -Komplexen. Im Falle des Bromids **5^{Br}** konnte bei der Umsetzung mit $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{MeCN})_2]$ und Luftsauerstoff der W^{IV} -Oxo-Komplex $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{O})(\text{Br})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ **6** erhalten werden (Abbildung 71, links). Dieser ist gegen die meisten Substitutionsversuche inert, zeigt keine Redoxprozesse und hinterlässt das Alkin mit seinen Phosphanen insgesamt elektronenreicher als die W^{II} -Mutterverbindung.

Nutzt man die Reaktivität des Iodids gegen die Silbersalze von Pseudohalogeniden, so erhält man elektronenarme Komplexe mit Cyanid- und Triflatliganden. Während für ersteren in **5^{CN}** seine Eigenschaft als starker σ -Donor und ebenso starker π -Akzeptor offenbar wurde, handelt es sich bei **5^{OTf}** um eine insgesamt elektronenarme Verbindung. Durch Erhitzen in koordinierenden Lösungsmitteln (MeCN, Pyridin) lassen sich die kationischen Verbindungen **5^{NCMe}-OTf** und **5^{Py}-OTf** erhalten, welche aufgrund ihrer Realladung nochmals deutlich erhöhte Redoxpotentiale zeigen.

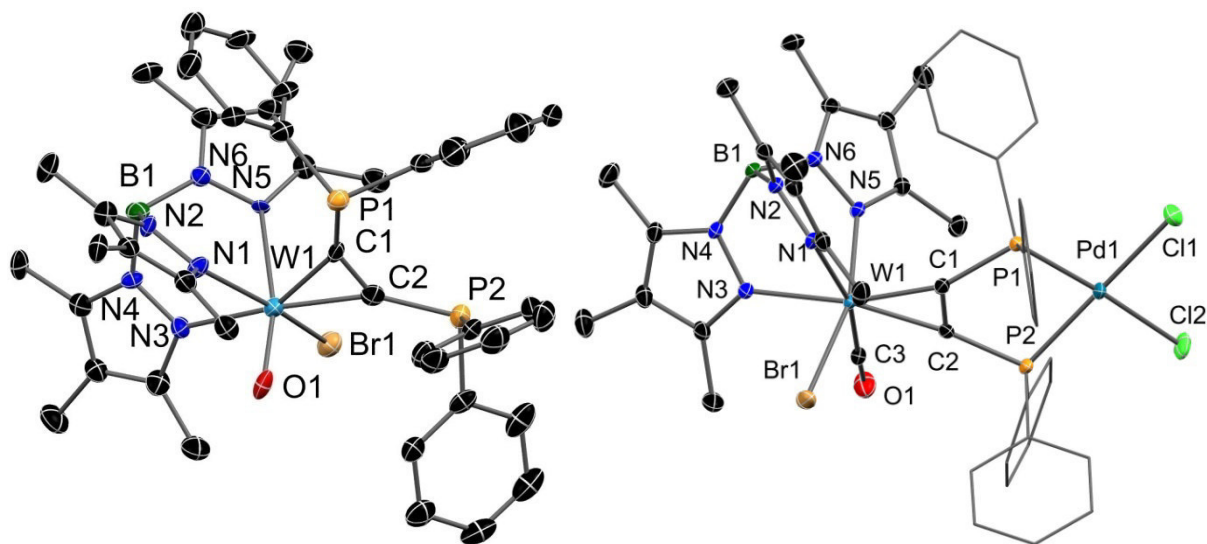


Abbildung 71- Molekülstrukturen des W^{IV} -Oxo-Komplex **6** (links) und der im großen Maßstab verfügbaren Palladiumverbindung (**5^{Br}**)- PdCl_2 (rechts) im Kristall. H-Atome und co- kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Mit Hilfe der Palladiumkomplexe (**5^X**)-PdCl₂ wurde der Einfluss des X-Liganden auf das katalytische Verhalten in Sonogashira-Reaktionen untersucht. Dabei konnten zwar Unterschiede in den erreichbaren Ausbeuten festgestellt, aber kein linearer Zusammenhang mit der Donorstärke der Liganden beobachtet werden. Erste Hydrierungsversuche mit dem kationischen Rh-COD-Komplex von **5^{Br}** zeigen Aktivität bei der Umsetzung von Cyclohexadien. Es bietet sich an, zukünftig in dieser Richtung weitere Forschung zu betreiben und sowohl den Einfluss des X-Liganden als auch jenen anderer organischer P-Substituenten herauszuarbeiten.

Verbindungen des Typs [(Tp')W(CO)(X)(C₂{SBn}{PPh₂})] wurden zur Synthese von zweikernigen Komplexen mit Ru^{II} genutzt, was zum [Tp'(CO)(X)W(μ-η²-C,C'-κ²-S,P-C₂{PPh₂}{S})Ru(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)]-Strukturmotiv führte. Aufgrund der chiralen Umgebung beider Metallzentren kommt es dabei zur Ausbildung von Diastereomerenpaaren, welche sich durch Chromatographie trennen lassen.

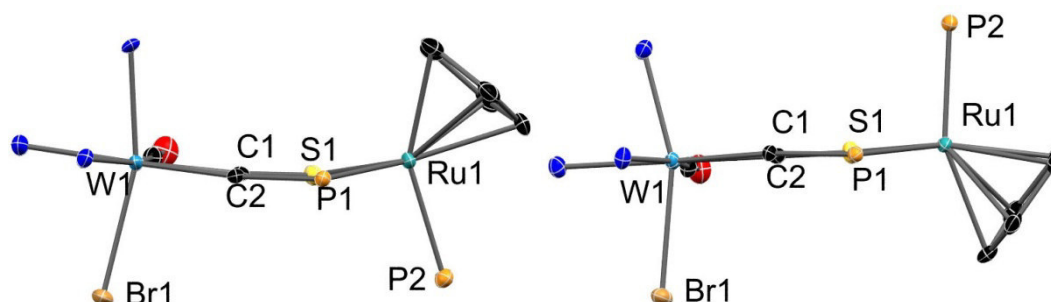


Abbildung 72. Ausschnitt aus den Molekülstrukturen von **cis-16^{Br}** (Br1 und P2 auf der selben Seite des Brückenliganden) und **trans-16^{Br}** (Br1 und P2 auf verschiedenen Seiten des Brückenliganden).

Strukturell äußert sich die unterschiedliche Stereochemie dabei in der relativen Lage des X-Substituenten an W und des PPh₃-Substituenten an Ru (Abbildung 72). Die Komplexe **cis-16^X** (beide Liganden auf der selben Seite der Ebene des Brückenliganden) und **trans-16^X** (beide Liganden auf unterschiedlichen Seiten der Ebene des Brückenliganden) zeigen große Ähnlichkeit in den meisten spektroskopischen Eigenschaften. Sie unterscheiden sich im Falle von X = Br und X = I jedoch in ihrem Redoxverhalten, wobei das *cis*-Isomer als erstes an W und das *trans*-Isomer als erstes an Ru oxidiert wird. Eine durch IR-Spektro-Elektro-Chemie beobachtete zweite Oxidation der Komplexe (Abbildung 73 unten) bestätigt das komplementäre Verhalten, indem das zunächst in der Oxidationsstufe II verbliebene Metall nun oxidiert wird. Nach unserem

Wissen ist eine solche chiralitätsgetriebene Regioselektivität einer Oxidation bisher noch nicht bekannt gewesen.

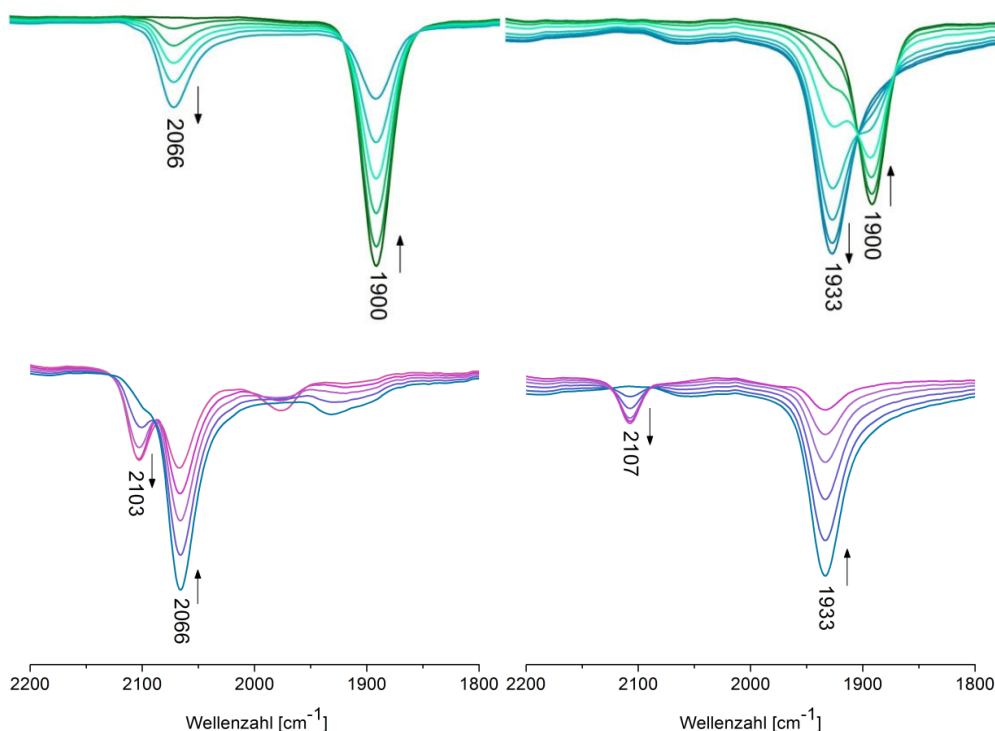


Abbildung 73. SEC-IR-Spektren der ersten (oben) und zweiten (unten) Oxidation von **cis-16^{Br}** (links) und **trans-16^{Br}** (rechts). Eine hohe Wellenzahlverschiebung deutet auf einen W-basierten, eine niedrige auf einen Ru-basierten Oxidationsprozess hin.

Durch Austausch des Bromid-Liganden gegen Cyanid konnte die W-Seite der Isomere von **16^{CN}** elektronenarm eingestellt werden. Beide Isomere zeigen in Lösung eine Ru-basierte Oxidation, da der Cyanidligand das W^{II}/W^{III}-Potential dafür ausreichend erhöht. Verwendet man als X-Ligand hingegen das elektronenreiche Fluorid, führt dies zu einem niedrigen W^{II}/W^{III}-Potential, weshalb beide Isomere von **16^F** in Lösung an W oxidiert werden.

Unter Verwendung von X = SPh konnte nach Oxidation Elektromerie im Bereich von Raumtemperatur beobachtet werden. Durch temperaturabhängige IR-Messungen (Abbildung 74, rechts) konnten die thermodynamischen Parameter des Systems zu $\Delta H = -7,52 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = -13,09 \text{ J/(mol K)}$ bestimmt werden. Die Population des {W^{II}-Ru^{III}}-Grundzustandes von [**trans-16^{SPh}**]⁺ nimmt dabei mit steigender Temperatur ab, während jene des {W^{III}-Ru^{II}}-Zustandes wächst.

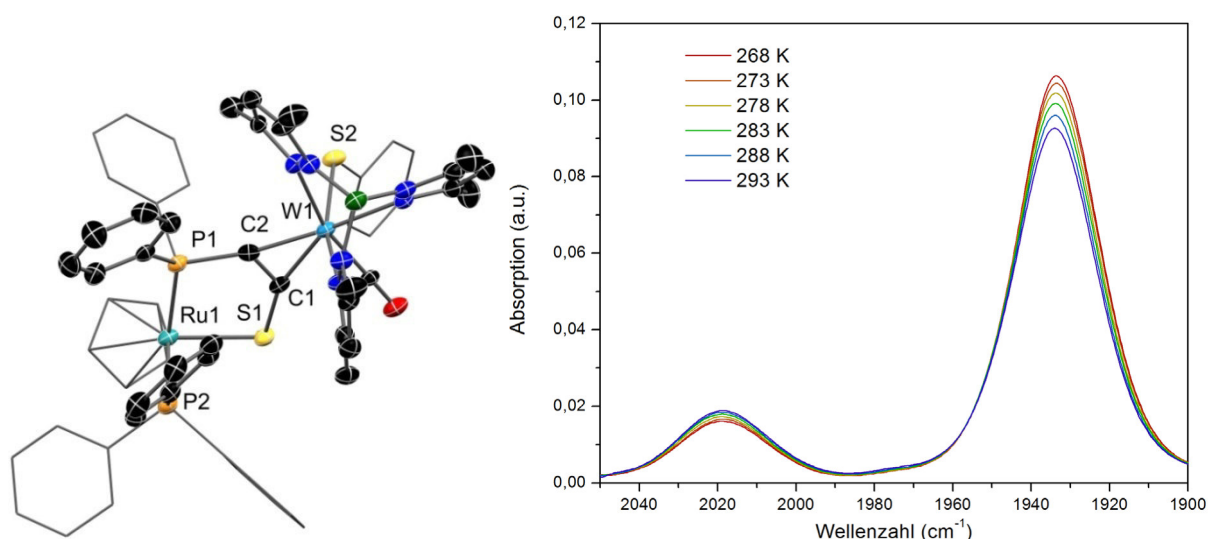


Abbildung 74. Molekülstruktur von **trans-16^{SPH}** im Kristall (links). H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Temperaturabhängige IR-Spektren nach Oxidation der Verbindung (rechts).

Begründet wird das bemerkenswerte Verhalten der Redoxisomere der W-Ru-Komplexe durch Wechselwirkungen zwischen den Ligandensphären der Metalle. DFT-Rechnungen konnten zeigen, dass das HOMO der Komplexe in beiden Isomeren W-basiert ist, also eine Oxidation an diesem Metallzentrum eigentlich in beiden Fällen zu erwarten wäre. Der Oxidationsprozess geht dabei mit Änderungen in den Bindungslängen und -winkeln im Komplex einher, welche im Falle der *cis*-Geometrie offenbar nicht behindert werden. In den *trans*-Isomeren aller Komplexe des Typs **16^X** ist eine klare π -Wechselwirkung der Phenylringe der Ru-kordinierten Phosphane miteinander zu verzeichnen (Abbildung 74, links). Diese behindert eine strukturelle Relaxation, welche zur Stabilisierung der Ladung auf dem W-Atom benötigt wird. Das System weicht stattdessen durch einen Ladungsübertrag auf Ru aus. Unterstützt wird dies durch den deutlich geringeren Energieunterschied zwischen HOMO (W-basiert) und HOMO-1 (Ru,S-basiert) im *trans*-Isomer im Vergleich zum *cis*-Isomer (0,24 statt 0,38 eV).

Neben den Ru-Komplexen konnten mit P,S-Donoralkinen auch Komplexe des Goldes erhalten werden, wobei keine Koordination über S realisiert werden konnte, sondern nur die P-Funktion an Au bindet. An Pt^{II} hingegen gelang es, den dreikernigen Komplex **21** zu erhalten. Dessen Synthese erfolgt anders als bei den Ru-Komplexen nicht mittels gezielter Zugabe von Reduktionsmittel zur Freisetzung des Thiolats. Stattdessen vermittelt das Pt^{II} bei hohen Temperaturen selbst die Abspaltung der Benzylgruppe.

6 Zusammenfassung und Ausblick

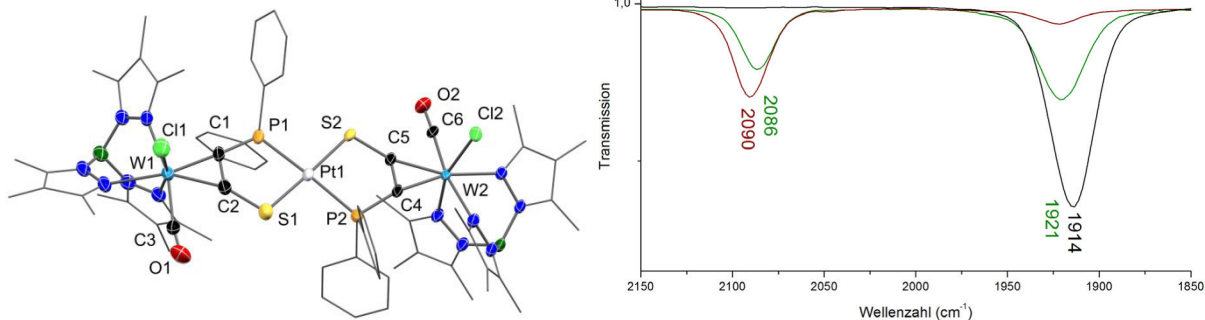


Abbildung 75. Molekülstruktur von **21** im Kristall (links). H-Atome und co-kristallisierte Lösungsmittel wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Carbonylbanden in den IR-Spektren (rechts) von **21** (schwarz), **[21]⁺** (grün) und **[21]²⁺** (rot).

Der Komplex **21** zeichnet sich durch eine *trans*-Anordnung der Liganden um ein quadratisch-planar koordiniertes Pt^{II} aus (Abbildung 75, links) und ähnelt in seinen spektroskopischen Eigenschaften der einkernigen Mutterverbindung. Eine chemische Oxidation findet laut IR zunächst deutlich an einem der beiden W-Zentren lokalisiert statt. Dies äußert sich an zwei neuen Carbonylbanden, von denen eine im Vergleich zur Neutralverbindung stark verschoben auftritt, während die andere nur eine geringe Verschiebung erfährt. Nach erneuter Oxidation bildet sich wieder eine einzelne Bande bei noch einmal höheren Wellenzahlen aus. Aus dem Verhältnis der Verschiebungen ergibt sich eine Beteiligung des zweiten W-Zentrums an der ersten Oxidation von etwa 3 %. Für zukünftige Untersuchungen wäre es von Interesse, unsymmetrische Komplexe mit dem Strukturmotiv von **21** herzustellen, in denen beide W-Zentren unterschiedliche X-Liganden tragen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeitstechniken, Analysenmethoden und verwendete Geräte

Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente unter Argon-Atmosphäre mit Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür heiß im Hochvakuum getrocknet. Das Ab- und Umfüllen luft- und hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Glovebox unter Argonatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Trocknung erfolgte bei chlorierten Lösungsmitteln und MeCN mit CaH_2 . THF, Et_2O und Aliphaten wurden einer Ketyltrocknung unterzogen, Toluol wurde von Natrium abdestilliert. Methanol wurde von $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ abdestilliert, DMF über Molsieben erworben und Ester über K_2CO_3 getrocknet. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach den üblichen Vorschriften aus der Literatur hergestellt. Die Verbindungen **3^I**, **4^I**, **5^I**, **14^I**, **15^I**, **16^I** (Helmdach^[137]); **11** (Thiem^[169]); **19**, **20** (Reihwald^[197]); **(15^I)-AuCl**, **(15^I)-Au(C₆F₅)**, **18** (Pardemann^[181]) sind an den zitierten Stellen beschrieben worden.

Analysenmethoden

Für die **Einkristallstrukturanalyse** geeignete Kristalle wurden durch Überschichten von konzentrierten Lösungen der Substanz in chlorierten Lösungsmitteln mit Pentan (Neutralverbindungen) oder Et_2O (ionische Verbindungen) erhalten. Bei geringerer Löslichkeit der Verbindungen wurde an Stelle der chlorierten Lösungsmittel auf Acetonitril und/ oder Gasdiffusion umgestiegen. Die Kristalle wurden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Die Daten wurden auf einem Bruker D8 QUEST oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer, üblicherweise bei 123 K, mit Mo-K α -Strahlung aufgenommen. In allen Abbildungen sind thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS-2013) gelöst und durch full-matrix-least-squares-Prozeduren (SHELXL-2013) verfeinert.^[208] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert.

7.1 Arbeitstechniken, Analysenmethoden und verwendete Geräte

Die gezeigten ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P -**NMR-Spektren** wurden auf einem Bruker AVANCE 250-, Bruker AVANCE 300- oder Bruker AVANCE 500-Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder einen externen Standard kalibriert.

EPR-Spektren wurden auf einem Bruker EMX CW-Mikro-Spektrometer mit ER 4131VT digitalem Temperatur-Kontroll-System und einem ER 4119HS-WI hochsensitivem optischen Resonator aufgenommen. Die g -Werte wurden aus B_0 und der Resonanzfrequenz ν mit $h\nu = g\beta B_0$ berechnet.

IR-Spektren wurden auf einem Bruker ALPHA-T- (Raumtemperatur; ATR) and Vertex 80 Orbit-Spektrometer (temperaturabhängig) aufgenommen.

Für die Aufnahme der **Raman-Spektren** wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop verwendet. Zur Anregung wurden Laser mit Wellenlängen von 785, 633, 532 und 473 nm verwendet.

Die **UV/VIS-Spektren** wurden mit einem Perkin-Elmer UV/VIS-Spektrometer Lambda 19 aufgenommen.

Für die **Elementaranalyse** wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/S-Mikroanalysator TruSpec-932 von Leco verwendet.

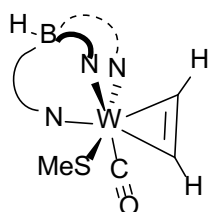
Cyclovoltammogramme wurden mit Hilfe eines Ametek VersaSTAT 3 aufgenommen. Ein Drei-Elektroden-Aufbau mit Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode, Platindraht-Gegenelektrode, einer $\text{Ag} / \text{AgBF}_4$ in MeCN Referenzelektrode und 0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{-PF}_6$ als Elektrolyt wurde eingesetzt. Das Fc / Fc^+ Redoxpaar wurde als interner Standard zur Kalibrierung benutzt. **IR-Spektro-Elektro-Chemie** wurde in 1,2-Dichlorethan mit 0,26 M $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{-PF}_6$ als Elektrolyt in einer IR Zelle mit Silberdraht und Platinnetz durchgeführt.

7.2 Synthesevorschriften

7.2.1 Komplexe des Typs $[(Tp^*)W(CO)(X)(C_2H_2)]$



[(Acetylen)(carbonyl)(methylthiolat)(Tp*)wolfram(II)]



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 1000 mg (1,38 mmol) $[(Tp^*)W(CO)(OTf)(C_2H_2)]$ **3^{OTf}** und 3,3 mL einer 0,54 M Suspension (1,78 mmol) NaSMe in THF in 75 mL THF suspendiert. Nach einstündigem Rühren und Überprüfung der Vollständigkeit der Reaktion mittels IR-Spektroskopie, wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, wobei DCM/PE 1:1 als Laufmittel genutzt und die violette Fraktion gesammelt wird.

$C_{22}H_{33}BN_6OSW$ (624,25 g/mol)

Ausbeute: 748 mg (87 %)

¹H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,13; 10,95 (s, 1 H, Alkin-H); 3,39 (brs, 3 H, SCH₃); 2,68; 2,59; 2,48; 2,30; 2,25; 2,02; 1,86; 1,79; 1,73 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 233,9 (CO); 185,0; 174,6 (WCH); 152,4; 151,8; 147,5; 141,9; 140,9; 140,9 (^{3,5}CCH₃); 113,6; 112,6; 112,1 (⁴CCH₃); 30,6 (b, SCH₃); 14,6; 14,0; 13,6; 11,0; 11,0; 10,9; 8,4; 8,2; 8,2 (CCH₃).

7.2 Synthesevorschriften

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2531 (w, BH); 1857 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2549 (w, BH); 1887 (s, CO).

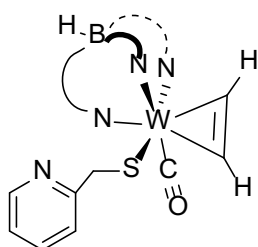
CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 42,33 H: 5,33 N: 13,46 S: 5,14

gefunden: C: 42,64 H: 5,24 N: 13,35 S: 4,97

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SCPpy})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ 3^{SCPpy}

$[(\text{Acetylen})(\text{carbonyl})(\text{pyridin-2-methylthiolat})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 1488 mg (2,05 mmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OTf})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ 3^{OTf} und 392 mg (2,66 mmol) Natriumpyridinmethanthiolat eingewogen und in 50 mL THF suspendiert. Nach 90 min hat sich die Farbe von blau auf violett geändert und die Vollständigkeit der Reaktion wird mittels IR-Spektroskopie überprüft. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt, wobei reiner Et_2O als Laufmittel genutzt wird. Das Produkt wird als hell-violetter Schaum erhalten.

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{BN}_7\text{OSW}$ (701,34 g/mol)

Ausbeute: 1269 mg (88 %)

7 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,02 (brs, 1 H, Alkin-*H*); 10,93 (s, 1 H, Alkin-*H*); 8,47 (brd, 1 H, Py-*H*);
7,48 (brs, 1 H, Py-*H*); 7,02 (brm, 1 H, Py-*H*); 2,70; 2,54; 2,47; 2,28; 2,25;
2,00; 1,84; 1,75; 1,70 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 228,9 (CO); 185,8; 176,1 (br, WCH); 151,7; 147,5; 142,0; 140,1;
123,0; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 163,2 (Py-C-Me); 152,4 (br, Py-C-H); 148,7; 135,8;
120,6 (Py-C-H); 113,7; 112,6; 112,1 ($^4\text{CCH}_3$); 85,9 (CH_2); 15,2; 14,8; 14,3;
13,6; 11,0; 10,9; 8,4; 8,2 (CCH_3).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2543 (w, BH); 1875 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2549 (w, BH); 1889 (s, CO).

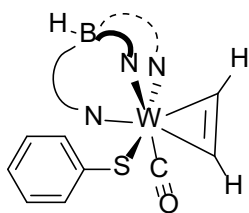
CHNS-Analyse (%):

berechnet:	C: 46,24	H: 5,17	N: 13,98	S: 4,57
gefunden:	C: 47,79	H: 5,57	N: 13,39	S: 4,18

7.2 Synthesevorschriften

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SPh})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ 3^{SPh}

$[(\text{Acetylen})(\text{carbonyl})(\text{thiophenolat})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenk Kolben werden 1165 mg (1,60 mmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OTf})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ 3^{OTf} und 276 mg (2,09 mmol) Natriumthiophenolat eingewogen und in 40 mL THF suspendiert. Nach 30 min in einem warmen Wasserbad hat sich die Farbe von hellblau auf tiefblau geändert und die Vollständigkeit der Reaktion wird mittels IR-Spektroskopie überprüft. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt, wobei DCM/PE 1:1 als Laufmittel genutzt und die blaue Fraktion gesammelt wird. Als zweite Fraktion kann das violette Nebenprodukt $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OC}_4\text{SPh})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ $3^{\text{OC}_4\text{SPh}}$ in 13%iger Ausbeute (164 mg) erhalten werden

$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{BN}_6\text{OSW}$ (686,32 g/mol)

Ausbeute: 738 mg (67 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,66; 11,30 (s, 1 H, Alkin-H); 7,32-7,07 (m, 5 H, Ph-H);
2,53 (s, 3 H, CH_3); 2,50 (brs, 3 H, CH_3); 2,32; 2,30 (s, 3 H, CH_3);
2,27 (brs, 3 H, CH_3); 2,01; 1,82; 1,80; 1,74 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 232,7 (CO); 188,9; 179,3 (WCH); 152,6; 152,2; 150,0; 147,4; 142,1;
141,0; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 131,7; 127,5; 124,6; (Ph-C); 113,8; 112,7; 111,2 ($^4\text{CCH}_3$);
14,6; 14,3; 13,6; 11,0; 11,0; 11,0; 8,4; 8,2; 8,0 (CCH_3).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2543 (w, BH); 1890 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2548 (w, BH); 1902 (s, CO).

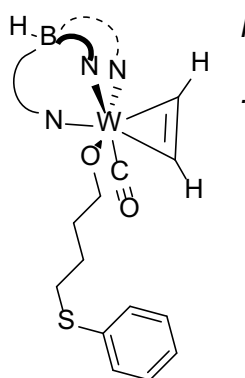
CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 47,25 H: 5,14 N: 12,24 S: 4,67

gefunden: C: 49,52 H: 5,88 N: 11,24 S: 3,97

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OC4SPh})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ **3^{OC4SPh}**

$[(\text{Acetylen})(\text{carbonyl})(4\text{-(phenylthio)butan-1-olat})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



Nebenprodukt aus der Synthese von $[(\text{Tp}^)\text{W}(\text{CO})(\text{SPh})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ **3^{SPh}** .*

$\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{BN}_6\text{O}_2\text{SW}$ (758,43 g/mol)

Ausbeute: (13 %)

7.2 Synthesevorschriften

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,03; 10,71 (d, 1 H, Alkin-*H*, $^3J_{\text{HH}} = 0,57$ Hz); 7,30-7,11 (m, 5 H, Ph-*H*);
5,11; 4,52 (m, 1H, CH_2); 2,80 (t, 2H, CH_2); 2,64; 2,35; 2,24; 2,19; 2,17;
1,91; 1,81; 1,73; 1,67 (s, 3 H, CH_3); 1,45-1,23 (m, 4H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 241,7 (CO); 180,0; 173,2 (WCH); 150,6; 150,3; 147,7; 142,0; 141,4; 140,3;
137,0 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 129,1; 128,7; 125,6; (Ph-C); 113,1; 112,7; 111,9 ($^4\text{CCH}_3$);
87,2; 33,7; 32,7; 25,9 (CH_2); 13,7; 13,5; 12,5; 11,0; 11,0; 10,7; 8,3; 8,1;
8,0 (CCH_3).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2535 (w, BH); 1849 (s, CO).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2552 (w, BH); 1858 (s, CO).

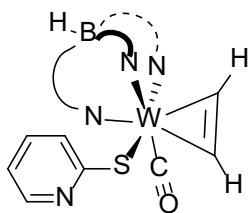
CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 49,09 H: 5,71 N: 11,08 S: 4,23

gefunden: C: 48,62 H: 5,84 N: 10,61 S: 3,74



[(Acetylen)(carbonyl)(pyridin-2-thiolat)(Tp*)wolfram(II)]



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 1690 mg (2,33 mmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OTf})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ 3^{OTf} und 434 mg (3,26 mmol) Natrium-Pyridin-2-thiolat eingewogen und in 75 mL THF suspendiert. Nachdem das Reaktionsgemisch 18 h auf 65 °C erhitzt und die Vollständigkeit der Reaktion wird mittels IR-Spektroskopie überprüft wurde, wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, wobei THF/PE 1:1 als Laufmittel genutzt und die blaue Fraktion gesammelt wird. Da das blaue Produkt gegen Feuchtigkeit auf Dauer leicht instabil ist, wird es unter Schutzgas gesammelt und dann im Vakuum getrocknet. Eine Verunreinigung mit der vermutlichen Formel $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OC}_4\text{SPy})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ im einstelligen Prozentbereich lässt sich nicht abtrennen.

$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{BN}_7\text{OSW}$ (687,32 g/mol)

Ausbeute: 1370 mg (80 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,90; 11,50 (s, 1 H, Alkin-*H*); 8,61; 7,46; 7,34; 6,98 (m, 1 H, Py-*H*);
2,57 (brs, 3 H, CH_3); 2,55; 2,44; 2,37; 2,33; 2,05; 1,86; 1,85;
1,79 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 232,0 (CO); 191,0; 183,6 (WCH); 152,7; 151,9 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 148,7 (Py-C);
147,4; 142,2; 141,0; 140,9 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 134,6; 126,4; 118,9 (Py-C); 113,6;
112,6; 112,2 ($^4\text{CCH}_3$); 14,5; 14,3; 13,6; 11,0; 10,9; 10,9; 8,3; 8,2;
8,1 (CCH_3).

7.2 Synthesevorschriften

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2541 (w, BH); 1893 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2549 (w, BH); 1907 (s, CO).

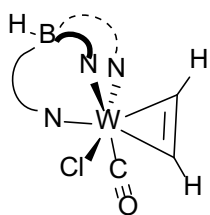
CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 45,43 H: 4,99 N: 14,27 S: 4,67

gefunden: C: 47,51 H: 5,29 N: 12,85 S: 4,55

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ 3^{Cl}

$[(\text{Acetylen})(\text{carbonyl})(\text{chlorido})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



In einem 500 mL fassenden Schlenkkolben werden 12,00 g (19,76 mmol) $[(\text{Tricarbonyl})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(I)}]$ in 200 mL DCM gelöst. Aus einer Gasflasche mit nachgeschalteten Trockenohren (P_2O_5 , KOH) wird Acetylen in den Kolben geleitet, wobei für einen Druckausgleich zu sorgen ist. Es werden unter stetigem Gasstrom 6,54 g (19,76 mmol) FcPF_6 in 5 Portionen alle 5 Minuten zugegeben. Von der grünen Lösung wird im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Es werden 100 mL Et_2O in den Kolben gegeben und nach einer Stunde die orange Lösung abdekantiert. Nach Lösen in 120 mL THF werden 11,0 g (39,58 mmol) NBu_4Cl hinzugegeben, wobei rasch Gasentwicklung eintritt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Feststoff in 100 mL Methanol suspendiert (Ultraschall) und über eine G3-Fritte abfiltriert. Das hellblaue Produkt wird mit 20 mL Methanol und 10 mL Et_2O gewaschen und über Nacht getrocknet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{BClN}_6\text{OW}$ (613,61 g/mol)

Ausbeute: 7,07 g (58 %)

7 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 13,41; 12,12 (s, 1H, Alkin-*H*); 2,72; 2,48; 2,46; 2,37; 2,28; 2,00; 1,86; 1,75;
1,72 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 232,9 (CO); 202,9; 195,2 (WCH); 152,3; 151,8; 147,5; 143,3; 141,5;
140,6; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 113,6; 113,0; 112,7 ($^4\text{CCH}_3$); 14,4; 14,1; 13,7; 11,0; 10,9;
10,8; 8,3; 8,3; 8,0 (CCH_3).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2541 (w, BH); 1883 (s, CO).

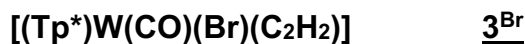
IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2551 (w, BH); 1907 (s, CO).

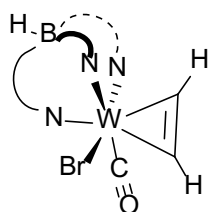
CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 41,10 H: 5,09 N: 13,70

gefunden: C: 42,03 H: 5,04 N: 12,42



[(Acetylen)(carbonyl)(bromido)(Tp*)wolfram(II)]



In einem 250 mL fassenden Schlenkkolben werden 6,29 g (10,36 mmol) [(Tricarbonyl)(Tp*)wolfram(I)] in 140 mL DCM gelöst. Aus einer Gasflasche mit nachgeschalteten Trockenohren (P_2O_5 , KOH) wird Acetylen in den Kolben geleitet, wobei für einen Druckausgleich zu sorgen ist. Es werden unter stetigem Gasstrom 3,43 g (10,36 mmol) FcPF_6 in 5 Portionen alle 5 Minuten zugegeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand mit zweimal 80 mL Et_2O extrahiert. Nach Lösen in 140 mL THF und Zugabe von 8,35 g (25,90 mmol) Tetrabutylammoniumbromid als Feststoff tritt Gasentwicklung ein. Nachdem die Reaktion nach circa einer Stunde abgeschlossen ist (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 mL MeOH suspendiert. Das hellgrüne Produkt wird über eine G3-Fritte abfiltriert, mit zweimal 20 mL MeOH und einmal 20 mL Et_2O gewaschen und an Luft getrocknet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{BBrN}_6\text{OW}$ (657,06 g/mol)

Ausbeute: 4,30 g (63 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 13,50; 12,23 (s, 1 H, Alkin-*H*); 2,73; 2,54; 2,47; 2,37; 2,28; 2,01; 1,85; 1,74; 1,69 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 231,8 (CO); 205,3; 196,5 (WCH); 152,9; 152,2; 147,3; 143,4; 141,7; 140,6 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 113,8; 113,2; 112,7 ($^4\text{CCH}_3$); 15,0; 14,8; 14,4; 11,0; 11,0; 10,8; 8,3; 8,3; 8,1 (CCH_3).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2543 (w, BH); 1885 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2551 (w, BH); 1911 (s, CO).

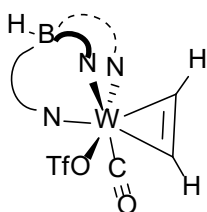
CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 38,39 H: 4,60 N: 12,79

gefunden: C: 38,67 H: 4,68 N: 12,44

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OTf})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ **3^{OTf}**

$[(\text{Acetylen})(\text{carbonyl})(\text{triflato})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 1610 mg (2,29 mmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ **3^I** in 80 mL DCM gelöst. Eine Lösung von 720 mg (2,80 mmol) AgOTf in 8 mL EtOAc wird über einen Zeitraum von circa einer Minute zugegeben und das Reaktionsgemisch noch fünf Minuten gerührt. Die dunkle Lösung wird unter verminderten

Druck getrocknet. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung mit reinem DCM als Laufmittel erhält man das Produkt als hellblaues Pulver.

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{BF}_3\text{N}_6\text{O}_4\text{SW}$ (726,22 g/mol)

Ausbeute: 1279 mg (77 %)

7.2 Synthesevorschriften

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 13,79; 12,28 (s, 1 H, Alkin-*H*); 2,56; 2,46; 2,41; 2,33; 2,17; 1,98; 1,89; 1,75;
1,64 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 227,1 (CO); 205,0; 197,1 (WCH); 152,1; 152,0; 148,0; 144,7; 143,0;
141,1 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 118,1 (q, CF_3); 113,6; 113,4; 113,1 ($^4\text{CCH}_3$); 14,2; 13,4;
12,6; 11,1; 11,0; 10,7; 8,3; 8,2; 8,0 (CCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 282 MHz, 298 K):

δ (ppm) = -76,5 (CF_3).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2544 (w, BH); 1902 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

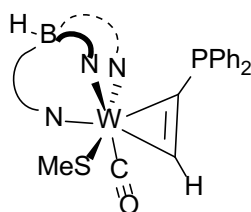
2554 (w, BH); 1929 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet:	C: 36,38	H: 4,16	N: 11,57	S: 4,42
gefunden:	C: 36,35	H: 4,43	N: 11,72	S: 4,56

7.2.2 Komplexe des Typs $[(Tp^*)W(CO)(X)(C_2H\{PPh_2\})]$ $[(Tp^*)W(CO)(SMe)(C_2H\{PPh_2\})]$ 4^{SMe}

[(Diphenylphosphinoacetylen)(carbonyl)(methylthiolat)(Tp*)wolfram(II)]



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 685 mg (1,10 mmol) $[(Tp^*)W(CO)(SMe)(C_2H_2)]$ **3^{SMe}** in 40 mL THF gelöst. Die Lösung wird auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit 0,57 mL (1,43 mmol) 2,5 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 10 min werden 0,32 mL (1,73 mmol) Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 1 DCM: 1 PE chromatographisch aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhält man das Produkt als blaues Pulver.

 $C_{34}H_{42}BN_6OPSW$ (808,43 g/mol)

Ausbeute: 758 mg (65 %)

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,22 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,24-7,19 (m, 6 H, Ph-*H*); 6,91-6,85 (m, 2 H, Ph-*H*);
 6,42-6,35 (m, 2 H, Ph-*H*); 3,49; 2,61 (s, 3 H, CH_3);
 2,46 (d, 3 H, CH_3 , $^xJ_{\text{HP}} = 1,32\text{ Hz}$); 2,45; 2,19; 2,17; 1,80; 1,75; 1,52;
 1,42 (s, 3 H, CH_3).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 235,1 (CO); 190,1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 52,2\text{ Hz}$, WCP); 187,1 (WCH); 152,3; 151,8;
 147,3; 141,6; 140,7; 140,5 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 134,7-127,1 (Ph-C); 113,1;
 112,5; 112,4 ($^4\text{CCH}_3$); 31,4 (SCH_3); 16,5; 16,3; 14,5; 13,1; 11,1; 10,9; 8,3;
 8,2; 8,2 (CCH_3).

7.2 Synthesevorschriften

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 11,8 (WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2542 (w, BH); 1878 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2550 (w, BH); 1890 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

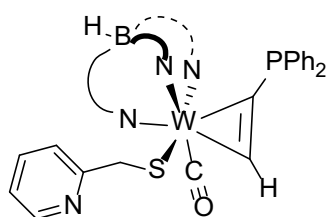
berechnet: C: 50,51 H: 5,24 N: 10,40 S: 3,97

gefunden: C: 52,42 H: 5,46 N: 9,68 S: 3,92

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SCP}_y)(\text{C}_2\text{H}\{\text{PPh}_2\})]$

4^{SCP_y}

$[(\text{Diphenylphosphinoacetylen})(\text{carbonyl})(\text{pyridin-2-methylthiolat})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 663 mg (903 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SCP}_y)(\text{C}_2\text{H}_2)]$ **3^{SCP_y}** in 40 mL THF gelöst. Die Lösung wird auf -80°C abgekühlt und mit 0,47 mL (1,18 mmol) 2,5 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 15 min werden 0,27 mL (1,46 mmol) Chlordiphenylphosphan

zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM auf eine mit DCM gepackte Chromatographiesäule aufgetragen und alle mit DCM laufenden Verbindungen eluiert. Das blaue Produkt mit 10DCM:1MeCN gesammelt und im Vakuum getrocknet

$\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{BN}_7\text{OPSW}$ (885,51 g/mol)

Ausbeute: 526 mg (66 %)

7 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 11,89 (brs, 1 H, Alkin-*H*); 8,55 (d, 1 H, Py-*H*); 7,61 (m, 1 H, Py-*H*);
7,47-7,09 (m, 8 H, Ph-*H*, Py-*H*); 6,88; 8,38 (m, 2 H, Ph-*H*); 5,50;
4,99 (brs, 1 H, CH_2); 2,70 (s, 3 H, CH_3); 2,46 (s, 6 H, CH_3); 2,21; 2,20;
1,82; 1,74; 1,52; 1,3 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 192,1 (s, CO); 191,2 (s, WCH); 189,4 (b, WCP); 163,1 (Py-C);
152,2-140,4 ($^{3,5}\text{CCH}_3$, Py-C); 135,8-127,1 (Ph-C); 123,2; 120,5 (Py-C);
113,0; 112,5; 112,4 (^4CH); 51,3 (br, CH_2); 16,6; 16,3; 14,6; 13,0; 11,0;
10,8; 8,3; 8,1 (CCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,4 (WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2545 (w, BH); 1879 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

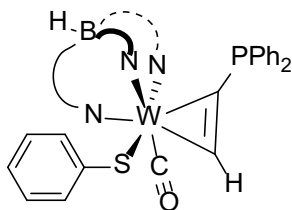
2550 (w, BH); 1892 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet:	C: 52,90	H: 5,12	N: 11,07	S: 3,62
gefunden:	C: 53,00	H: 4,95	N: 10,42	S: 3,31

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SPh})(\text{C}_2\text{H}\{\text{PPh}_2\})]$ 4^{SPh}

$[(\text{Diphenylphosphinoacetylen})(\text{carbonyl})(\text{thiophenolat})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 720 mg (1,05 mmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SPh})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ 3^{SPh} in 50 mL THF gelöst. Die Lösung wird auf -80°C abgekühlt und mit 0,55 mL (1,38 mmol) 2,5 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 10 min werden 0,31 mL (1,68 mmol) Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit reinem Et_2O chromatographiert, danach mit 1 DCM : PE schließt sich an. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt als blauer Feststoff erhalten.

$\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{BN}_6\text{OPSW}$ (870,50 g/mol)

Ausbeute: 410 mg (45 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,73 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,40-7,07 (m, 11 H, Ph-*H*); 6,88 (m, 2 H, Ph-*H*);
6,40 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,46 (s, 3 H, CH_3); 2,40 (d, 3 H, CH_3 ; $^x\text{J}_{\text{HP}} = 1,13$ Hz);
2,22; 2,18; 2,17; 1,74; 1,72; 1,51; 1,36 (s, 3 H, CH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,9 (s, WCP).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 233,9 (CO); 194,3 (d, WCP, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 53,6$ Hz);
191,8 (d, WCH, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 3,7$ Hz); 152,2; 150,1; 147,3; 141,7; 140,9;
140,7; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 134,9; 134,5; 131,9; 131,6; 131,4; 128,2-124,7 (Ph-C);
113,3; 112,7; 112,6 ($^4\text{CCH}_3$); 14,7 (CCH_3); 13,0; 11,4; 11,1; 11,0; 10,8; 8,3;
8,2; 8,1 (CCH_3).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2549 (w, BH); 1892 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2550 (w, BH); 1907 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

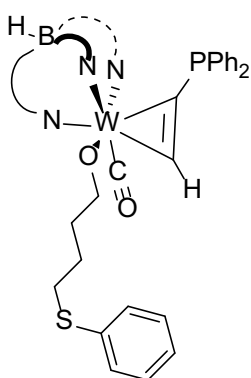
berechnet: C: 53,81 H: 5,09 N: 9,65 S: 3,68

gefunden: C: 52,54 H: 4,97 N: 9,18 S: 3,21

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OC4SPh})(\text{C}_2\text{H}\{\text{PPh}_2\})]$

4^{OC4SPh}

[(Diphenylphosphinoacetylen)(carbonyl)(4-(phenylthio)butan-1-olat)(Tp*)wolfram(II)]



In einem 50 mL fassenden Schlenkkolben werden 412 mg (543 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OC4SPh})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ **3^{OC4SPh}** in 20 mL THF gelöst. Die Lösung wird auf -80°C abgekühlt und mit 0,28 mL (700 μmol) 2,5 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 10 min werden 0,16 mL (867 μmol) Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit einem Gemisch aus 1 DCM : PE unter Minimierung von Luftkontakt chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt als blauer Feststoff erhalten und liegt zu circa 15 % durch die Chlorido-Spezies **4^{Cl}** verunreinigt vor.

$\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{BN}_6\text{O}_2\text{PSW}$ (942,60 g/mol)

Ausbeute: 240 mg (ca. 47 %)

7.2 Synthesevorschriften

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,19 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,34-7,06 (m, 11 H, Ph-*H*); 6,82;
6,32 (m, 2 H, Ph-*H*); 5,14; 4,50 (m, 1H, CH_2); 2,87 (t, 2H, CH_2); 2,60;
2,40 (s, 3 H, CH_3); 2,16 (d, 3 H, CH_3 , $^x\text{J}_{\text{HP}} = 1,13$ Hz); 2,15; 2,09; 1,79;
1,73; 1,49; 1,44 (s, 3 H, CH_3); 1,53-1,37 (m, 4H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 242,3 (CO); 185,3 (d, WCP, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 50,6$ Hz);
185,0 (d, WCH, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 4,8$ Hz); 150,4; 150,0; 147,4; 141,7; 141,2;
139,8; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 134,6-125,4 (Ph-C); 112,6; 112,5; 112,2 ($^4\text{CCH}_3$); 87,3;
33,6; 32,9; 25,7 (CH_2); 14,5 (d, $^x\text{J}_{\text{CP}} = 15,3$ Hz, CCH_3); 13,7; 13,1; 11,2;
11,0; 10,5; 8,4; 8,0; 7,9 (CCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 9,6 (WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

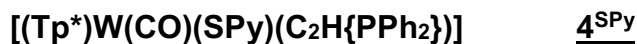
2543 (w, BH); 1853 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

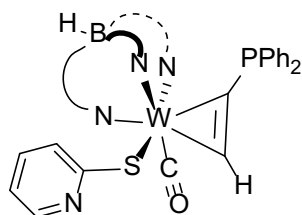
2548 (w, BH); 1865 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet:	C: 54,79	H: 5,56	N: 8,92	S: 3,40
gefunden:	C: 53,90	H: 5,37	N: 9,01	S: 3,10



[(Diphenylphosphinoacetylen)(carbonyl)(pyridin-2-thiolat)(Tp*)wolfram(II)]



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 457 mg (665 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SPy})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ **3^{SPy}** in 40 mL THF gelöst. Die Lösung wird auf -80°C abgekühlt und mit 0,35 mL (875 μmol) 2,5 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 15 min werden 0,20 mL (1084 μmol) Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zunächst mit THF/PE im Verhältnis 1:1 chromatographiert. Ein zweiter Chromatographieschritt mit 10DCM:1MeCN liefert das blaue Produkt.

$\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{BN}_7\text{OPSW}$ (871,49 g/mol)

Ausbeute: 200 mg (35 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,95 (s, 1 H, Alkin-*H*); 8,61 (m, 1 H, Py-*H*);
 7,48-7,12 (m, 8 H, Ph-*H*, Py-*H*); 6,91 (m, 2 H, Ph-*H*, Py-*H*);
 6,40 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,47 (s, 3 H, CH_3); 2,40 (d, 3 H, CH_3 , $^xJ_{\text{HP}} = 1,13$ Hz);
 2,23 (s, 3 H, CH_3); 2,19 (s, 6 H, CH_3); 2,15; 1,75; 1,73; 1,52;
 1,36 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 233,3 (s, CO); 195,9 (s, WCH); 170,7 (WCP); 163,1 (Py-C); 152,4; 151,8
 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 148,6 (Py-C); 147,2; 141,7; 140,9; 140,5 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 135,6-126,5
 (Ph-C, Py-C); 118,9 (Py-C); 113,1; 112,6; 112,5 (^4CH); 16,2; 16,0; 14,4;
 12,9; 11,0; 10,8; 8,3; 8,2; 8,0 (CCH_3).

7.2 Synthesevorschriften

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 122 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 13,5 (WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2543 (w, BH); 1897 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2550 (w, BH); 1915 (s, CO).

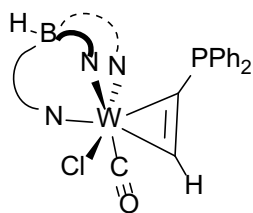
CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 52,37 H: 4,97 N: 11,25 S: 3,68

gefunden: C: 50,30 H: 4,81 N: 10,67 S: 4,35

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}\{\text{PPh}_2\})]$ 4^{Cl}

$[(\text{Diphenylphosphinoacetylen})(\text{carbonyl})(\text{chlorido})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



In einem 250 mL fassenden Schlenkkolben werden 2,00 g (3,26 mmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ 3^{Cl} in 120 mL THF gelöst. Die Lösung wird auf -80°C abgekühlt und mit 1,70 mL (4,24 mmol) 2,5 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 15 min werden 0,96 mL (5,22 mmol) Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 mL MeOH suspendiert und über eine G3-Fritte

7 Experimenteller Teil

abfiltriert. Das blaue Produkt wird mit 10 mL MeOH gewaschen und über Nacht an Luft getrocknet.

$C_{33}H_{39}BClN_6OPW$ (796,78 g/mol)

Ausbeute: 1,59 g (61 %)

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 13,34 (s, 1H, Alkin-*H*); 7,28-7,12 (m, 6H, Ph-*H*); 6,87; 6,38 (m, 2H, Ph-*H*);
2,68; 2,51 (s, 3H, CH_3); 2,28 (d, 3H, CH_3 ; $^xJ_{HP} = 1,32$ Hz); 2,20; 2,18; 1,80;
1,75; 1,50; 1,25 (s, 3H, CH_3).

^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 121 MHz, 301 K):

δ (ppm) = 16,4 (s, WCP).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 234,0 (CO); 208,3 (WCH); 204,7 (d, WCP, $^1J_{CP} = 4,5$ Hz); 152,0; 151,8;
147,2; 142,9; 141,4; 140,1; ($^{3,5}CCH_3$); 134,9-127,3 (Ph-C); 113,0; 113,0;
112,9 (4CCH_3); 15,3; 15,1; 14,1; 13,6; 11,1; 11,0; 10,6; 8,5; 8,1 (CCH_3).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2545 (w, BH); 1896 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2550 (w, BH); 1911 (s, CO).

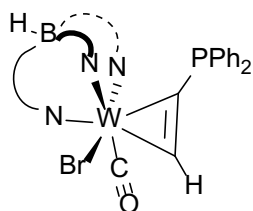
CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 49,74 H: 4,93 N: 10,55

gefunden: C: 49,56 H: 5,21 N: 9,80

 $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Br})(\text{C}_2\text{H}\{\text{PPh}_2\})]$ **4^{Br}**

$[(\text{Diphenylphosphinoacetylen})(\text{carbonyl})(\text{bromido})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



In einem 250 mL fassenden Schlenkkolben werden 1,23 g (1,87 mmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Br})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ **3^{Br}** in 123 mL THF gelöst. Die Lösung wird auf -80°C abgekühlt und mit 0,97 mL (2,43 mmol) 2,5 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 15 min werden 0,55 mL (2,98 mmol) Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 60 mL MeOH suspendiert. Nach Filtration durch eine G3-Fritte wird der türkise Feststoff mit zwei 30 mL-Portionen MeOH gewaschen und über Nacht an Luft getrocknet.

$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{BBrN}_6\text{OPW}$ (841,23 g/mol)

Ausbeute: 1,03 g (65 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 13,42 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,23 (m, 6 H, Ph-*H*); 6,90; 6,39 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,73; 2,54 (s, 3 H, CH_3); 2,37 (d, 3 H, CH_3 , $^xJ_{\text{HP}}=1,51$ Hz); 2,23; 1,82; 1,77; 1,52; 1,23 (s, 3 H, CH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 232,9 (d, CO, $^3J_{\text{CP}}=3,7$ Hz); 210,0 (d, WCP, $^1J_{\text{CP}}=55,0$ Hz);
205,8 (d, WCH, $^2J_{\text{CP}}=4,4$ Hz); 152,5; 152,1; 147,0; 142,8; 141,5; 140,1;
140,0 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 134,9-127,2 (Ph-C); 113,0; 112,8 (^4CH); 16,4; 16,2; 14,9;
13,5; 11,0; 10,5; 8,4; 8,0 (CCH_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 122 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 17,3 (WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2553 (w, BH); 1898 (s, CO).

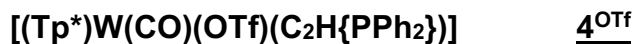
IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2552 (w, BH); 1915 (s, CO).

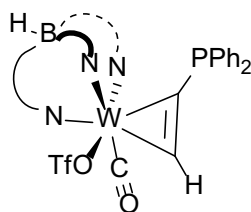
CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 47,12 H: 4,67 N: 9,99

gefunden: C: 47,04 H: 4,81 N: 9,81



[(Diphenylphosphinoacetylen)(carbonyl)(triflato)(Tp*)wolfram(II)]



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 805 mg (1,11 mmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OTf})(\text{C}_2\text{H}_2)] \mathbf{3}^{\text{OTf}}$ in 40 mL THF gelöst. Die Lösung wird auf -80°C abgekühlt und mit 0,58 mL (1,45 mmol) 2,5 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 10 min werden 0,33 mL (1,79 mmol) Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 15 mL MeOH suspendiert. Nach Filtration durch eine G3-Fritte wird der blaue Feststoff mit zwei 10 mL-Portionen MeOH gewaschen. Das Produkt wird mit DCM aus der Fritte in einen neuen Kolben überführt und im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{BF}_3\text{N}_6\text{O}_4\text{PSW}$ (910,40 g/mol)

Ausbeute: 728 mg (72 %)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 13,66 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,42-7,17 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,00-6,81 (m, 4 H, Ph-*H*); 6,63; 6,30 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,82 (s, 3 H, CH_3); 2,35 (d, 3 H, CH_3 , $^xJ_{\text{HP}} = 1,51$ Hz); 2,13; 1,93; 1,79; 1,32; 1,31; 1,26 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 63 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 209,8 (WC); 207,3 (WC); 152,7; 152,5; 147,9; 142,7; 141,2; 140,7 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 135,8-131,6 (Ph-C); 113,9; 113,5 ($^4\text{CCH}_3$); 14,3; 13,6; 11,1; 11,0; 10,7; 8,4; 8,0; 7,9 (CCH_3).

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 17,6 (WCP).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , 282 MHz, 298 K):

δ (ppm) = -76,0 (CF_3).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2563 (w, BH); 1917 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2553 (w, BH); 1930 (s, CO).

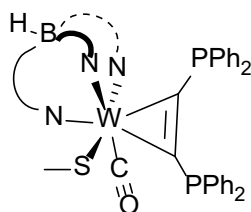
CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 44,86 H: 4,32 N: 9,23 S: 3,52

gefunden: C: 44,31 H: 4,32 N: 8,94 S: 3,04

7.2.3 Komplexe des Typs $[(Tp^*)W(CO)(X)(C_2\{PPh_2\}_2)]$ $[(Tp^*)W(CO)(SMe)(C_2\{PPh_2\}_2)]$ 5^{SMe}

[[Bis(diphenylphosphinoacetylen)](carbonyl)(thiomethanolat)(Tp*)wolfram(II)]



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 310 mg (383 μ mol) $[(Tp^*)W(CO)(SMe)(C_2H\{PPh_2\})]$ **4^{SMe}** in 30 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -80°C abgekühlt und 0,20 mL (500 μ mol) einer 2,5-molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach zehn Minuten werden 0,11 mL (596 μ mol)

Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird mit Toluol als Laufmittel eine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt, wobei das grüne Produkt erhalten wird.

 $C_{46}H_{51}BN_6OP_2SW$ (992,60 g/mol)

Ausbeute: 216 mg (57 %)

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,65 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,39-7,14 (m, 11 H, Ph-*H*); 7,02 (m, 5 H, Ph-*H*); 6,83; 6,68; 6,51 (m, 2 H, Ph-*H*); 3,23 (brs, 3 H, CH_3); 2,55 (d, 3 H, CH_3 , $^xJ_{\text{HP}} = 1,89$ Hz); 2,53; 2,49; 2,28; 2,17; 2,11; 1,98; 1,77; 1,52 (s, 3 H, CH_3).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 236,3 (CO); 203,9 (d, WCP, $^1J_{\text{CP}} = 4,3$ Hz); 203,2 (d, WCP, $^1J_{\text{CP}} = 4,3$ Hz); 151,7; 151,5; 149,9; 142,3; 140,4; 140,4; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 138,9-125,3 (Ph-C); 113,1; 113,0; 112,4 (^4CH); 21,4 (SCH_3); 16,9 (d, CCH_3 , $^xJ_{\text{CP}} = 18,6$ Hz); 15,3 (d, CCH_3 , $^xJ_{\text{CP}} = 12,2$ Hz); 14,6; 11,3; 11,1; 10,8; 8,6; 8,3; 8,2 (CCH_3).

7 Experimenteller Teil

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 13,0 (d, WCP, $^3J_{\text{PP}} = 15,6$ Hz); 10,0 (brs, WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2547 (w, BH); 1881 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2550 (w, BH); 1919 (s, CO).

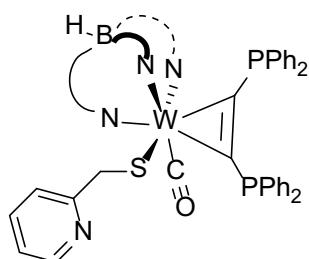
CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 55,66 H: 5,18 N: 8,47 S: 3,23

gefunden: C: 56,36 H: 5,33 N: 8,23 S: 3,23

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SCP}_y)(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ 5 $^{\text{SCP}_y}$

[{Bis(diphenylphosphinoacetylen)}(carbonyl)(pyridin-2-methylthiolat)(Tp*)wolfram(II)]



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 526 mg (594 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SCP}_y)(\text{C}_2\text{H}\{\text{PPh}_2\}_2)]$ **4 $^{\text{SCP}_y}$** in 30 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -80°C abgekühlt und 0,31 mL (775 μmol) einer 2,5-molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach zehn Minuten werden 0,18 mL (976 μmol) Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt.

Nach Entfernen Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt, wobei ein Laufmittelgemisch aus 10 DCM : 1 MeCN benutzt wird. Das Produkt wird als blaugrüner Feststoff erhalten.

$\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{BN}_7\text{OP}_2\text{SW}$ (1069,69 g/mol)

Ausbeute: 363 mg (57 %)

7.2 Synthesevorschriften

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,45 (brd, 1 H, Py-*H*); 7,72 (brs, 2 H, Py-*H*); 7,44 (brs, 1H, Py-*H*);
7,36-7,14 (m, 8 H, Ph-*H*); 7,02 (m, 6 H, Ph-*H*); 6,82; 6,66;
6,49 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,56 (d, 3 H, CH_3 , $^x\text{J}_{\text{HP}} = 2,08$ Hz); 2,52; 2,45; 2,25;
2,18; 2,12; 1,97; 1,72; 1,51 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 205,0; 204,2 (m, WCP); 163,9; 151,6; 151,4; 148,6; 142,4; 140,2; 138,9;
137,3 (Py-C, $^{3,5}\text{CCH}_3$); 133,3-126,9 (Ph-C); 122,7; 120,5 (Py-C); 113,1;
113,1; 112,3 (^4CH); 16,9 (d, CCH_3 , $^x\text{J}_{\text{CP}} = 19,5$ Hz);
15,1 (d, CCH_3 , $^x\text{J}_{\text{CP}} = 12,2$ Hz) 14,9; 11,3; 11,0; 10,8; 8,5; 8,3; 8,2 (CCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 13,4 (d, WCP, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 10,4$ Hz); 11,5 (brs, WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

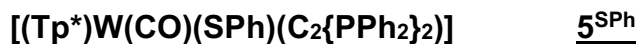
2531 (w, BH); 1914 (s, CO).

IR (CDCl_3 , Wellenzahl, cm^{-1})

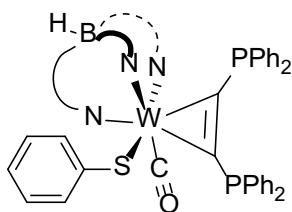
2553 (w, BH); 1919 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet:	C: 57,26	H: 5,09	N: 9,17	S: 3,00
gefunden:	C: 57,30	H: 4,96	N: 8,90	S: 2,79



[[Bis(diphenylphosphinoacetylen)](carbonyl)(thiophenolat)(Tp*)wolfram(II)]



In einem 50 mL fassenden Schlenk Kolben werden 280 mg (322 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SPh})(\text{C}_2\text{H}\{\text{PPh}_2\})]$ **4^{SPh}** in 15 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -80°C abgekühlt und 0,17 mL (425 μmol) einer 2,5-molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach zehn Minuten werden 0,10 mL (542 μmol)

Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt auf eine mit Et_2O gepackte Säule aufgetragen und zunächst mit etwas Pentan unpolare Nebenprodukte eluiert, bevor das Produkt als grüne Bande mit Et_2O eluiert wird.

$\text{C}_{51}\text{H}_{53}\text{BN}_6\text{OP}_2\text{SW}$ (1054,67 g/mol)

Ausbeute: 308 mg (91 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,76 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,44 (m, 4 H, Ph-*H*); 7,26 (m, 5 H, Ph-*H*);
7,04 (m, 5 H, Ph-*H*); 6,88 (m, 4 H, Ph-*H*); 6,80; 6,70; 6,48 (m, 2 H, Ph-*H*);
2,54; 2,35; 2,22 (s, 3 H, CH_3); 2,20 (brs, 3 H, CH_3); 2,14 (s, 3 H, CH_3);
2,10 (bs, 3 H, CH_3); 1,98; 1,70; 1,35 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 233,8 (CO); 151,1; 151,9; 150,1; 142,6; 140,4; 140,2; ($^{3,5}\text{CCH}_3$);
138,4-126,9 (Ph-C); 113,2; 113,0; 112,5 (^4CH);
16,7 (d, CCH_3 , $^x\text{J}_{\text{CP}} = 18,5$ Hz); 15,5 (d, CCH_3 , $^x\text{J}_{\text{CP}} = 12,1$ Hz); 14,7; 11,4;
11,1; 10,8; 8,6; 8,2; 8,2 (CCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 14,3 (d, WCP, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 10,4$ Hz); 13,6 (brd, WCP).

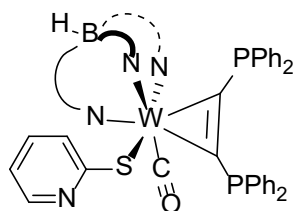
7.2 Synthesevorschriften

IR (THF, Wellenzahl, cm⁻¹)

2550 (w, BH); 1926 (s, CO).

[(Tp*)W(CO)(SPy)(C₂{PPh₂})₂] **5^{SPy}**

[{Bis(diphenylphosphinoacetylen)}(carbonyl)(pyridin-2-thiolat)(Tp*)wolfram(II)]



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 407 mg (467 µmol) [(Tp*)W(CO)(SPy)(C₂H{PPh₂})] **4^{SPy}** in 35 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -80°C abgekühlt und 0,24 mL (600 µmol) einer 2,5-molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach zehn Minuten werden 0,14 mL (759 µmol)

Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt mit einem Gemisch von 2 PE : 1 THF als Laufmittel chromatographiert, wobei mit reinem THF aufgetragen wird. Das grüne Produkt wird gesammelt und aus Chloroform/ Pentan umkristallisiert.

C₅₀H₅₂BN₇OP₂SW (1055,66 g/mol)

Ausbeute: 70 mg (14 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,26 (m, 1 H, Py-*H*); 7,97 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,48-6,92 (m, 15 H, Py-*H*; Ph-*H*); 6,76-6,5 (m, 6 H, Py-*H*, Ph-*H*); 6,42 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,51; 2,51 (s, 3 H, CH₃); 2,30 (brs, 3 H, CH₃); 2,26; 2,11; 1,95; 1,76; 1,74; 1,22 (s, 3 H, CH₃).

7 Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 152,1; 152,1; 150,8; 142,9; 140,6; 139,8; ($^{3,5}\text{CCH}_3$);
137,2-117,5 (Py-C, Ph-C); 113,4; 112,6; 112,5 (^4CH);
16,1 (d, CCH_3 , $^x\text{J}_{\text{CP}} = 18,9$ Hz); 15,1 (d, CCH_3 , $^x\text{J}_{\text{CP}} = 12,8$ Hz); 14,7; 11,4;
11,0; 10,5; 8,6; 8,2; 7,9 (CCH_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 15,4 (d, WCP , $^3\text{J}_{\text{PP}} = 10,4$ Hz); 14,5 d, WCP , $^3\text{J}_{\text{PP}} = 10,4$ Hz).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2549 (w, BH); 1908 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2551 (w, BH); 1926 (s, CO).

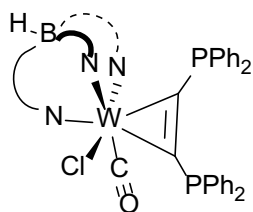
CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 56,89 H: 4,96 N: 9,29 S: 3,04

gefunden: C: 55,31 H: 4,90 N: 8,97 S: 2,63

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ 5^{Cl}

$[\{\text{Bis}(\text{diphenylphosphinoacetylen})\}(\text{carbonyl})(\text{chlorid})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 760 mg (954 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}\{\text{PPh}_2\})]$ **4^{Cl}** in 60 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -80°C abgekühlt und 0,50 mL (1,25 mmol) einer 2,5-molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach zehn Minuten werden 0,28 mL (1,52 mmol)

Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt mit 1 DCM : 1 PE als Laufmittel chromatographiert und die Zielverbindung als grünes Pulver erhalten.

$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{BClN}_6\text{OP}_2\text{W}$ (980,95 g/mol)

Ausbeute: 817 mg (87 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,10 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,43 (m, 3 H, Ph-*H*); 7,28-7,02 (m, 9 H, Ph-*H*); 6,79; 6,65; 6,50 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,57; 2,57 (s, 3 H, CH_3); 2,42 (d, 3 H, CH_3 , $^x\text{J}_{\text{HP}} = 1,70$ Hz); 2,20; 2,15; 2,12; 1,95; 1,78; 1,54 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 235,4 (CO); 217,0 (dd, WCP, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 50,0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 6,4$ Hz); 211,3 (dd, WCP, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 45,4$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 4,5$ Hz); 151,7; 151,6; 150,3; 143,6; 141,3; 140,0; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 138,8-126,9 (Ph-C); 113,6; 113,1; 113,0 (^4CH); 15,9 (d, CCH_3 , $^x\text{J}_{\text{CP}} = 18,2$ Hz); 15,1 (d, CCH_3 , $^x\text{J}_{\text{CP}} = 10,0$ Hz); 14,3; 11,3; 11,0; 10,5; 8,6; 8,2; 8,1 (CCH_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 17,3 (d, WCP, $^3J_{\text{PP}} = 10,4$ Hz); 16,7 (d, WCP, $^3J_{\text{PP}} = 10,4$ Hz).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2547 (w, BH); 1909 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2551 (w, BH); 1922 (s, CO).

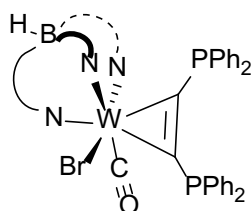
CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 55,10 H: 4,93 N: 8,57

gefunden: C: 54,67 H: 4,95 N: 8,37

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Br})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ 5^{Br}

$[(\text{Bis}(\text{diphenylphosphinoacetylen}))(\text{carbonyl})(\text{bromid})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



In einem 250 mL fassenden Schlenk Kolben werden 2,00 g (3,04 mmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ 3^{Br} in 150 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -80°C abgekühlt und 1,58 mL (3,95 mmol) einer 2,5-molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach zehn Minuten werden 0,90 mL (4,88 mmol) Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird erneut auf -80°C abgekühlt und die Reaktionsfolge mit 2,31 mL (5,78 mmol) *n*-BuLi-Lösung und 1,23 mL (6,67 mmol) ClPPh_2 wiederholt. Nach erneutem Aufwärmen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt mit reinem Toluol als Laufmittel chromatographiert. Der so erhaltene grüne Feststoff ist für die meisten

7.2 Synthesevorschriften

Folgereaktionen von ausreichender Reinheit, kann aber auch in 1 mL/ 0,5 g DCM gelöst und mit der 20-fachen Menge Pentan überschichtet werden, um kristallines Produkt von hoher Reinheit zu erhalten.

$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{BBBrN}_6\text{OP}_2\text{W}$ (1025,41 g/mol)

Ausbeute: 2,69 g (86 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,11 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,45-7,02 (m, 12 H, Ph-*H*); 6,78; 6,63;
6,48 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,57; 2,57 (s, 3 H, CH_3);
2,46 (d, 3 H, CH_3 , $^x\text{J}_{\text{HP}} = 2,08$ Hz); 2,20 (s, 3 H, CH_3); 2,13; 2,12; 1,95;
1,77; 1,53 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 234,1 (CO); 219,7 (d, WCP, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 5,6$ Hz); 212,0 (d, WCP, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 4,8$ Hz);
153,2; 152,1; 150,3; 143,5; 141,3; 140,0; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 138,1-126,9 (Ph-C);
113,5; 113,2; 113,0 (^4CH); 17,2 (d, CCH_3 , $^x\text{J}_{\text{CP}} = 17,7$ Hz); 15,3;
15,1 (d, CCH_3 , $^x\text{J}_{\text{CP}} = 11,2$ Hz); 11,2; 11,0; 10,5; 8,6; 8,2; 8,1 (CCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 18,7 (d, WCP, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 9,8$ Hz); 17,5 d, WCP, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 9,8$ Hz).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2556 (w, BH); 1905 (s, CO).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2558 (w, BH); 1925 (s, CO).

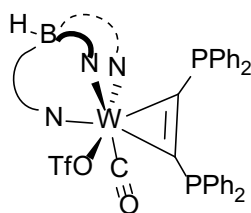
CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 52,71 H: 4,72 N: 8,20

gefunden: C: 52,94 H: 4,95 N: 7,97

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OTf})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ 5^{OTf}

$[\{\text{Bis}(\text{diphenylphosphinoacetylen})\}(\text{carbonyl})(\text{triflat})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenkcolben werden 930 mg (1,02 mmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OTf})(\text{C}_2\text{H}\{\text{PPh}_2\})]$ 4^{OTf} in 60 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -80°C abgekühlt und 0,53 mL (1,33 mmol) einer 2,5-molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach zehn Minuten werden 0,30 mL (1,63 mmol)

Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt mit reinem Toluol als Laufmittel chromatographiert. Das türkise Produkt wird im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{BF}_3\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{SW}$ (1094,57 g/mol)

Ausbeute: 630 mg (56 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,90 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,36 (m, 3 H, Ph-*H*); 7,27-7,11 (m, 6 H, Ph-*H*);
6,96 (m, 3 H, Ph-*H*); 6,75; 6,51; 6,41 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,52; 2,33; 2,27;
2,17 (s, 3 H, CH_3); 2,13 (d, 3 H, CH_3 , $^x\text{J}_{\text{HP}} = 2,14$ Hz); 2,00; 1,93; 1,73;
1,48 (s, 3 H, CH_3).

7.2 Synthesevorschriften

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 228,8 (CO); 221,7 (d, WCP, $^1J_{\text{CP}} = 56,7$ Hz);
210,9 (d, WCP, $^1J_{\text{CP}} = 55,4$ Hz); 153,2; 151,7; 151,1; 144,8; 142,0;
140,4; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 138,3-125,3 (Ph-C); 119,1 (q, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 318,7$ Hz);
113,9; 112,9; 112,8 (^4CH); 15,4 (d, CCH_3 , $^xJ_{\text{CP}} = 16,2$ Hz);
14,1 (d, CCH_3 , $^xJ_{\text{CP}} = 16,2$ Hz); 13,7; 11,5; 11,1; 10,5; 8,6; 8,1; 8,0 (CCH_3).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , 471 MHz, 298 K):

δ (ppm) = -76,7 (s, CF_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 202 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 24,6 (d, WCP, $^3J_{\text{PP}} = 7,0$ Hz); 18,4 (d, WCP, $^3J_{\text{PP}} = 8,2$ Hz).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2554 (w, BH); 1939 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

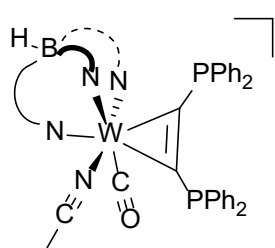
2555 (w, BH); 1945 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet:	C: 50,48	H: 4,42	N: 7,68	S: 2,93
gefunden:	C: 50,80	H: 4,39	N: 7,34	S: 2,38

[(Tp*)W(CO)(NCMe)(C₂{PPh₂})₂]-OTf**5^{NCMe}-OTf**

[[Bis(diphenylphosphinoacetylen))(carbonyl)(acetonitril)(Tp*)wolfram(II)]-Triflat



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 500 mg (457 μmol) [(Tp*)W(CO)(OTf)(C₂{PPh₂})₂] **5^{OTf}** in 47 mL MeCN gelöst. Die Reaktionslösung wird mittels eines 100 °C heißen Ölbades für 30 min unter Rückfluss erhitzt, wobei ein Farbumschlag von türkis nach giftgrün stattfindet. Nach Überprüfung der Vollständigkeit des Umsatzes wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der grüne Rückstand wird in 5 mL DCM gelöst, mit 30 mL Pentan überschichtet und kristallisiert daraufhin über Nacht aus. Der Überstand wird verworfen und die Kristalle im Vakuum getrocknet.

C₄₈H₅₁BF₃N₇O₄P₂SW (1135,62 g/mol)

Ausbeute: 460 mg (89 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,74 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,48 (m, 3 H, Ph-*H*); 7,34 (m, 3 H, Ph-*H*);
 7,23-7,00 (m, 6 H, Ph-*H*); 6,80; 6,56; 6,46 (m, 2 H, Ph-*H*);
 3,03 (s, 3 H, NCCH₃); 2,54; 2,23; 2,19 (s, 3 H, CH₃);
 2,15 (d, 3 H, CH₃, ^xJ_{HP} = 2,08 Hz); 2,13; 1,96; 1,94; 1,81;
 1,62 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 224,7 (m, CO); 214,9 (d, WCP, ¹J_{CP} = 6,4 Hz);
 214,3 (d, WCP, ¹J_{CP} = 5,6 Hz); 152,4; 150,9; 150,5 (^{3,5}CCH₃);
 150,3 (d, NCCH₃); 145,3; 144,1; 141,7; (^{3,5}CCH₃); 136,0-127,4 (Ph-C);
 114,4; 114,4; 113,9 (⁴CH); 95,3 (q, CF₃, ¹J_{CF} = 485 Hz); 14,8;
 14,7 (d, ^xJ_{CP} = 8,8 Hz); 14,0; 11,2; 11,0; 10,4; 8,4; 8,1; 7,9 (CCH₃);
 4,8 (NCCCH₃).

7.2 Synthesevorschriften

^{19}F -NMR (CDCl_3 , 282 MHz, 298 K):

δ (ppm) = -78,2 (CF_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 20,9; 20,1 (WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2562 (w, BH); 2276 (w, MeCN); 1927 (s, CO).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2562 (w, BH); 1953 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

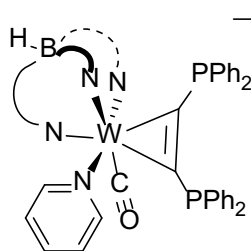
berechnet: C: 50,77 H: 4,53 N: 8,63 S: 2,82

gefunden: C: 50,89 H: 4,56 N: 8,23 S: 2,93

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Py})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]\text{-OTf}$

$5^{\text{Py-OTf}}$

$[\{\text{Bis}(\text{diphenylphosphinoacetylen})\}(\text{carbonyl})(\text{pyridin})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]\text{-Triflat}$



In einem 100 mL fassenden Schlenkcolben werden 100 mg (91 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{OTf})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ **5^{OTf}** in 10 mL trockenem Pyridin gelöst. Die Reaktionslösung wird mittels eines 80 °C heißen Ölbades für 60 min erhitzt, wobei ein Farbumschlag von türkis nach giftgrün stattfindet. Nach Überprüfung der Vollständigkeit des Umsatzes wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der grüne Rückstand wird in 10 mL DCM gelöst, mit

7 Experimenteller Teil

50 mL Pentan überschichtet und kristallisiert daraufhin über Nacht aus. Der Überstand wird verworfen und die Kristalle im Vakuum getrocknet.

$C_{51}H_{53}BF_3N_7O_4P_2SW$ (1173,67 g/mol)

Ausbeute: 80 mg (75 %)

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,76; 8,54; 8,10; 8,00 (m, 1 H, Py-*H*); 7,66 (m, 2 H, Ph-*H*);
7,50-7,27 (m, 10 H, Py-*H*, Ph-*H*); 7,19-7,07; 7,01 (m, 2 H, Ph-*H*);
6,92 (m, 3 H, Ph-*H*); 6,55; 6,41 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,59; 2,29; 2,16; 2,14; 2,00;
1,73; 1,52; 1,38 (s, 3 H, CH_3) 1,28 (d, 3 H, CH_3 $^xJ_{HP}$ = 2,44 Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 126 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 229,0 (CO); 225,4 (dd, WCP, $^1J_{CP}$ = 59,5 Hz, $^2J_{CP}$ = 6,8 Hz);
210,9 (dd, WCP, $^1J_{CP}$ = 59,5 Hz, $^2J_{CP}$ = 6,8 Hz); 154,8 (Py-C);
151,4 ($^{3,5}CCH_3$); 151,3 (Py-C); 150,7; 149,9 ($^{3,5}CCH_3$); 147,3 (Py-C); 145,6;
144,3; 142,5 ($^{3,5}CCH_3$); 141,4; 141,3 (Py-C); 136,7-125,1 (Ph-C); 114,6;
114,6 (4CH); 15,2 (d, $^xJ_{CP}$ = 10,8 Hz); 13,9 (d, $^xJ_{CP}$ = 18,9 Hz); 12,5; 11,4;
11,2; 10,6; 8,6; 8,1; 7,9 (CCH_3);

^{19}F -NMR ($CDCl_3$, 471 MHz, 298 K):

δ (ppm) = -78,2 (CF_3).

^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 202 MHz, 298 K):

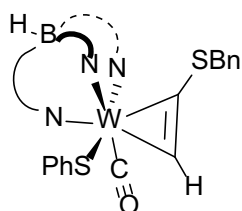
δ (ppm) = 24,0; 29,0 (WCP).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2564 (w, BH); 1947 (s, CO).

7.2.4 Komplexe des Typs $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{X})(\text{C}_2\text{H}\{\text{SBn}\})]$ $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{SPh})(\text{C}_2\text{H}\{\text{SBn}\})]$ **14^{SPh}**

[(Benzylthioacetylen)(carbonyl)(thiophenolat)(Tp')wolfram(II)]



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 345 mg (2,61 mmol) Natriumthiophenolat in 40 mL THF suspendiert. Eine Lösung von 1620 mg (2,01 mmol) $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{OTf})(\text{C}_2\text{H}\{\text{SBn}\})]$ **14^{OTf}** in 20 mL THF wird zugegeben und das Reaktionsgemisch noch fünf Minuten gerührt. Die dunkle Lösung wird unter verminderten

Druck getrocknet. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung mit reinem Toluol als Laufmittel erhält man das Produkt als tiefblauen Feststoff. Es liegen beide Rotamere in einem nicht trennbaren Gemisch vor.

 $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{BN}_6\text{OS}_2\text{W}$ (766,43 g/mol)

Ausbeute: 763 mg (50 %)

Hauptisomer¹H-NMR (CDCl_3 , 250 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 11,23 (s, 1 H, Alkin-H); 7,45-7,09 (m, 10 H, Ph-H); 6,11; 5,73;
5,60 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$); 4,57 (q, 2 H, CH_2); 2,57; 2,55; 2,40 (s, 3 H, CH_3);
2,36 (s, 6 H, CH_3); 2,31; 1,71 (s, 3 H, CH_3).

7 Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 234,9 (CO); 190,4 (WCH); 185,5 (WCS); 154,8-143,5 ($^{3,5}\text{CCH}_3$);
137,8-124,5 (Ph-C); 108,6-106,7; (^4CH); 44,1 (CH_2); 21,4-12,6 (CCH_3).

Nebenisomer

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 11,98 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,45-7,09 (m, 10 H, Ph-*H*); 6,09; 5,73;
5,64 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$); 4,24 (d, 2 H, CH_2); 2,63; 2,52; 2,38; 2,32; 2,29;
1,43 (s, 3 H, CH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 231,9 (CO); 191,1 (WCS); 176,2 (WCH); 154,8-143,5 ($^{3,5}\text{CCH}_3$);
137,8-124,5 (Ph-C); 108,6-106,7; (^4CH); 43,6 (CH_2); 21,4-12,6 (CCH_3).

Isomerengemisch

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

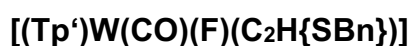
2548 (m, BH); 1897 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

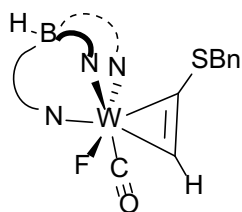
2549 (w, BH); 1911 (s, CO).

CHNS-Analyse (%)

berechnet:	C: 48,58	H: 4,60	N: 10,97	S: 8,37
gefunden:	C: 50,98	H: 4,93	N: 9,75	S: 7,90

**14^F**

[(Benzylthioacetylen)(carbonyl)(fluorido)(Tp')wolfram(II)]



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 3,75 g (6,64 mmol) [(Tricarbonyl)(Tp')wolfram(I)] und 0,98 g (6,68 mmol) Benzylthioacetylen in 85 mL Dichlormethan gelöst. Es werden in drei Portionen im Abstand von je einer Minute insgesamt 2,20 g (6,65 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat zugegeben und die Lösung circa 30 min gerührt (IR-Verfolgung). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der gebildete grüne Komplex in 40 mL THF gelöst und es werden 5,24 g (16,61 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid zugegeben. Nach einigen Minuten ist keine Gasentwicklung mehr zu beobachten und nach vollständiger Reaktion (IR-Verfolgung) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einem Laufmittegemisch aus 10DCM:1MeCN als blaues Pulver erhalten. Es liegen beide Rotamere in einem nicht trennbaren Gemisch vor. Eine genaue Ausbeute kann aufgrund großer Mengen kaum abtrennbarer Tetrabutylammoniumsalze nicht bestimmt werden. Kleine Mengen einer analytisch hinreichend reine Probe konnten durch einen weiteren Chromatographieschritt mit reinem Et₂O erhalten werden, bei dem aber viel Substanz zurückbleibt.

C₂₅H₃₀BFN₆OSW (676,26 g/mol)

Ausbeute: >50

Hauptisomer

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,52 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,45-7,22 (m, 5 H, Ph-*H*); 5,95; 5,86;
5,74 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$); 4,29 (q, 2 H, CH_2); 2,61; 2,44; 2,41; 2,32; 2,20;
1,37 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 196,4 (WCS); 186,0 (WCH); 153,6-137,6 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 129,7-128,0 (Ph-C);
107,9-107,5 (^4CH); 44,3 (CH_2); 16,5-12,7 (CCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 282 MHz, 298 K):

δ (ppm) = -97,5 (s, WF).

Nebenisomer

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 11,44 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,45-7,22 (m, 5 H, Phenyl-*H*); 5,99; 5,85;
5,88 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$); 4,63 (q, 2 H, CH_2); 2,59; 2,45; 2,39; 2,33; 2,17;
1,54 (s, 3 H, CH_3).

7.2 Synthesevorschriften

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 194,3 (WCS); 193,0 (WCH); 153,6-137,6 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 129,7-128,0 (Ph-C);
107,9-107,5 (^4CH); 44,5 (CH_2); 16,5-12,7 (CCH_3).

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 282 MHz, 298 K):

δ (ppm) = -104,0 (s, WF).

Isomerengemisch

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2549 (w, BH); 1892 (s, CO).

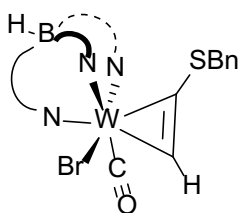
CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 44,40 H: 4,47 N: 12,43 S: 4,74

gefunden: C: 47,60 H: 4,42 N: 10,95 S: 3,98

$[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{Br})(\text{C}_2\text{H}\{\text{SBn}\})]$ **14^{Br}**

$[(\text{Benzylthioacetylen})(\text{carbonyl})(\text{bromido})(\text{Tp}')\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 2,00 g (3,54 mmol) $[(\text{Tricarbonyl})(\text{Tp}')\text{wolfram(I)}]$ und 0,53 g (3,54 mmol) Benzylthioacetylen in 32 mL Dichlormethan gelöst. Es werden in drei Portionen im Abstand von je einer Minute insgesamt 1,17 g (3,5 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat zugegeben und die

Lösung einige Zeit gerührt (IR-Verfolgung). Nach Entfernen des Lösungsmittels im

7 Experimenteller Teil

Vakuum und Extraktion des gebildeten Ferrocens mit 30 mL Et₂O wird der gebildete grüne Komplex in 40 mL THF gelöst und es werden 2,85 g (8,84 mmol) Tetrabutylammoniumbromid zugegeben. Nach vollständiger Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einem Laufmittegemisch aus 1DCM:1PE als türkises Pulver erhalten. Es liegen beide Rotamere in einem nicht trennbaren Gemisch vor.

C₂₅H₃₀BBrN₆OSW (737,17 g/mol)

Ausbeute: 1,82 g (70 %)

Hauptisomer

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 11,96 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,40-7,25 (m, 5 H, Ph-*H*); 6,08; 5,81;
5,64 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂); 4,61 (q, 2 H, CH₂); 2,78; 2,55; 2,51; 2,41; 2,32;
1,48 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 231,9 (CO); 202,7 (WCH); 199,8 (WCS); 155,0-143,4 (^{3,5}CCH₃);
136,9-127,5 (Ph-C); 108,5-107,0 (⁴CH); 44,1 (CH₂); 17,7-12,6 (CCH₃).

Nebenisomer

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,75 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,40-7,25 (m, 5 H, Ph-*H*); 6,03; 5,82;
5,69 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂); 4,26 (q, 2 H, CH₂); 2,84; 2,54; 2,48; 2,42; 2,31;
1,26 (s, 3 H, CH₃).

7.2 Synthesevorschriften

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 234,7 (CO); 203,9 (WCS); 191,8 (WCH); 155,0-143,4 ($^{3,5}\text{CCH}_3$);
136,9-127,5 (Ph-C); 108,5-107,0 (^4CH); 43,9 (CH_2); 17,7-12,6 (CCH_3).

Isomerengemisch

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2555 (w, BH); 1904 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2552 (w, BH); 1916 (s, CO).

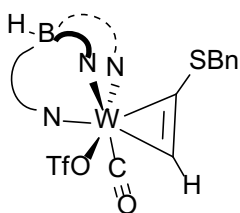
CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 40,73 H: 4,10 N: 11,40 S: 4,35

gefunden: C: 40,84 H: 4,24 N: 11,19 S: 4,24

$[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{OTf})(\text{C}_2\text{H}\{\text{SBn}\})]$ 14^{OTf}

$[(\text{Benzylthioacetylen})(\text{carbonyl})(\text{triflat})(\text{Tp}')\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 500 mg (638 μmol) $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{C}_2\text{H}\{\text{SBn}\})]$ in 30 mL EtOAc suspendiert. Eine Lösung von 200 mg (778 μmol) AgOTf in 4 mL EtOAc wird über einen Zeitraum von circa einer Minute zugegeben und das Reaktionsgemisch noch fünf Minuten gerührt. Die dunkle Lösung

unter verminderten Druck getrocknet. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung

7 Experimenteller Teil

mit reinem DCM als Laufmittel erhält man das Produkt als hellblaues Pulver. Es liegen beide Rotamere in einem nicht trennbaren Gemisch vor.

$C_{26}H_{30}BF_3N_6O_4S_2W$ (806,33 g/mol)

Ausbeute: 456 mg (89 %)

Hauptisomer

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 13,04 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,45-7,26 (m, 5 H, Ph-*H*); 5,97; 5,89;
5,71 (s, 1 H, $CH(CCH_3)_2$); 4,34 (q, 2 H, CH_2); 2,64; 2,48; 2,46; 2,36; 2,19;
1,17 (s, 3 H, CH_3).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 126 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 227,1 (CO); 203,8 (WCH); 201,5 (WCS); 154,4-143,9 ($^{3,5}CCH_3$);
136,7-127,6 (Ph-C); 118,1 (q, CF_3); 108,0-107,3; (4CH); 44,3 (CH_2);
15,9-12,5 (CCH_3).

^{19}F -NMR ($CDCl_3$, 471 MHz, 298 K):

δ (ppm) = -76,3 (CF_3).

Nebenisomer

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 12,00 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,45-7,26 (m, 5 H, Ph-*H*); 6,02; 5,88;
5,67 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂); 4,69 (brs, 2 H, CH₂); 2,59; 2,49; 2,43; 2,37; 2,21;
1,46 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 230,4 (CO); 204,9 (WCS); 193,5 (WCH); 154,4-143,9 (^{3,5}CCH₃);
136,7-127,6 (Ph-C); 118,1 (q, CF₃); 108,0-107,3; (⁴CH); 43,9 (CH₂);
15,9-12,5 (CCH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 471 MHz, 298 K):

δ (ppm) = -76,8 (CF₃).

Isomerengemisch

IR (ATR, Wellenzahl, cm⁻¹)

2557 (w, BH); 1921 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm⁻¹)

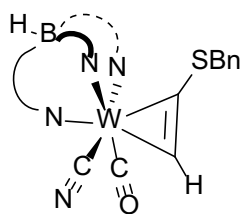
2555 (w, BH); 1933 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet:	C: 38,73	H: 3,75	N: 10,42	S: 7,95
gefunden:	C: 37,96	H: 3,56	N: 9,94	S: 7,82

 $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{CN})(\text{C}_2\text{H}\{\text{SBn}\})]$ **^{14}CN**

[(Benzylthioacetylen)(carbonyl)(cyanid)(Tp')wolfram(II)]



In einem 250 mL fassenden Schlenkkolben werden 1500 mg (1,91 mmol) $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{C}_2\text{H}\{\text{SBn}\})]$ und 384 mg (2,87 mmol) AgCN in 150 mL Ethylpropionat suspendiert. Die Reaktionslösung wird entgast und für 20 h in einem 110 °C heißen Ölbad gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in etwas DCM gelöst und auf eine mit DCM gepackte Säule aufgetragen. Geringe Mengen Edukt und ein gelbes Nebenprodukt werden mit DCM eluiert und verworfen. Das blaue Produkt wird mit einem Gemisch aus 10 DCM : 1 MeCN gesammelt und im Vakuum getrocknet. Es liegen beide Alkin-Rotationsisomere in einem nicht trennbaren Gemisch vor.

 $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BN}_7\text{OSW}$ (683,28 g/mol)

Ausbeute: 1245 mg (95 %)

Hauptisomer **$^1\text{H-NMR}$** (Tol- d_8 , 300 MHz, 297 K):

δ (ppm) = 12,39 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,10-6,87 (m, 5 H, Ph-*H*); 5,74; 5,33;
 5,28 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$); 3,69 (q, 2 H, CH_2); 3,00; 2,76; 2,17; 2,00; 1,91;
 1,07 (s, 3 H, CH_3).

7.2 Synthesevorschriften

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 229,5 (CO); 210,9 (WCH); 205,6 (WCS); 155,2-137,1 ($^{3,5}\text{CCH}_3$);
150,8 (CN); 129,6-128,2 (Ph-C); 108,5-108,6 (^4CH); 44,8 (CH_2);
26,1-12,8 (CCH_3).

Nebenisomer

^1H -NMR (Tol-d8, 300 MHz, 297 K):

δ (ppm) = 11,88 (s, 1 H, Alkin-H); 7,10-6,87 (m, 5 H, Ph-H); 5,78 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$);
5,28 (brs, 2 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$); 3,97 (brs, 2 H, CH_2); 2,88; 2,61; 2,24; 2,03;
1,94; 1,48 (s, 3 H, CH_3).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 232,9 (CO); 211,7 (WCS); 199,5 (WCH); 155,2-137,1 ($^{3,5}\text{CCH}_3$);
151,6 (CN); 129,6-128,2 (Ph-C); 108,5-108,6 (^4CH); 44,7 (CH_2);
26,1-12,8 (CCH_3).

Isomerengemisch

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2551 (m, BH); 2110 (w, CN); 1913 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2553 (w, BH); 2114 (w, CN); 1929 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

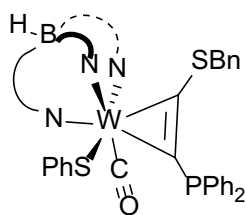
berechnet:	C: 45,70	H: 4,43	N: 14,35	S: 4,69
gefunden:	C: 46,04	H: 4,78	N: 13,85	S: 4,23

7.2.5 Komplexe des Typs $[(\text{Tp})\text{W}(\text{CO})(\text{X})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}\{\text{SBn}\})]$

$[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{SPh})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}\{\text{SBn}\})]$

15^{SPh}

$[(1\text{-Benzylthio-2-diphenylphosphino-acetylen})(\text{carbonyl})(\text{thiophenolat})(\text{Tp}')\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 762 mg (0,99 mmol) $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{SPh})(\text{C}_2\text{H}\{\text{SBn}\})]$ 14^{SPh} in 50 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -80°C abgekühlt und 0,52 mL (1,30 mmol) einer 2,5-molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach zehn Minuten werden 0,30 mL (1,63 mmol)

Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt mit Toluol chromatographiert. Die beiden Rotamere liegen nebeneinander vor. Durch Kristallisation aus DCM/ Pentan kann eine analysenreine Probe eines der isomere erhalten werden.

$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{BN}_6\text{OPS}_2\text{W}$ (950,60 g/mol)

Ausbeute: 817 mg (86 %)

7.2 Synthesevorschriften

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,58-6,79 (m, 20 H, Ph-*H*); 5,95; 5,66; 5,21 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂); 3,95;
2,58 (d, 1 H, CH₂); 2,53; 2,30; 2,27; 2,24; 2,24 (s, 3 H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 233,9 (d, $^3J_{\text{CP}}=2.4$ Hz; CO); 193,1 (d, WCS, $^2J_{\text{CP}}=4,0$ Hz);
190,0 (d, WCP, $^1J_{\text{CP}}=49,0$ Hz); 154,2; 153,0; 151,2; 145,3; 143,5;
143,2 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 137,0-124,5 (Ph-C); 108,8; 107,9; 107,4 (^4CH);
41,7 (CH₂); 18,3; 18,1; 16,4; 16,3; 12,9; 12,7 (CCH₃).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 11,4 (WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

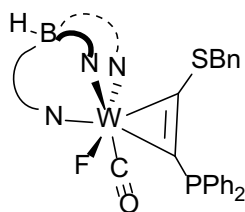
2542 (w, BH); 1915 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2552 (w, BH); 1918 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet:	C: 52,61	H: 4,57	N: 8,46	S: 6,46
gefunden:	C: 52,44	H: 4,76	N: 7,95	S: 6,66

$[(Tp^t)W(CO)(F)(C_2\{PPh_2\}\{SBn\})]$ **15^F** **$[(1\text{-Benzylthio-2-diphenylphosphino-acetylen})(\text{carbonyl})(\text{fluorido})(Tp^t)\text{wolfram(II)}]$** 

In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 610 mg (0,92 mmol) $[(Tp^t)W(CO)(F)(C_2H\{SBn\})]$ **14^F** in 60 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -80°C abgekühlt und 0,51 mL (1,28 mmol) einer 2,5-molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach zehn Minuten werden 0,29 mL (1,57 mmol)

Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt mit reinem DCM als Laufmittel chromatographiert. Nach Trocknen im Vakuum wird das giftgrüne Produkt als rotamerenreines Pulver erhalten.

 $C_{37}H_{39}BFN_6OPSW$ (860,43 g/mol)

Ausbeute: 310 mg (40 %)

¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,89 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,54-7,43 (m, 5 H, Ph-*H*); 7,34-7,31 (m, 3 H, Ph-*H*); 7,15-7,12 (m, 3 H, Ph-*H*); 6,71 (m, 2 H, Ph-*H*); 5,96 (s, 1 H, $CH(CCH_3)_2$); 5,89 (m, 2 H, $CH(CCH_3)_2$); 4,33; 2,61 (d, 1 H, CH_2); 2,61; 2,47; 2,43; 2,36; 2,26; 1,76 (s, 3 H, CH_3).

¹³C-NMR (CD_2Cl_2 , 126 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 247,0 (d, CO, $^3J_{CP} = 6,8$ Hz); 202,3 (d, WCS, $^2J_{CP} = 10,8$ Hz); 190,6 (d, WCP, $^1J_{CP} = 43,2$ Hz); 153,5; 152,9; 151,2; 146,8; 145,6; 145,0 ($^{3,5}CCH_3$); 139,3-127,7 (Ph-C); 107,9; 107,8; 107,5 (4CH); 40,4 (CH_2); 17,0; 16,9; 15,0; 13,1; 12,9; 12,8 (CCH_3).

7.2 Synthesevorschriften

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 282 MHz, 298 K):

δ (ppm) = -111,3 (WF).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 122 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 10,9 (WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2548 (w, BH); 1885 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2550 (w, BH); 1897 (s, CO).

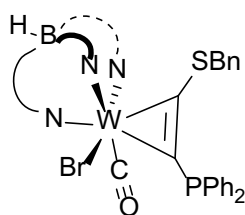
CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 51,65 H: 4,57 N: 9,77 S: 3,73

gefunden: C: 51,86 H: 4,53 N: 9,46 S: 3,18

$[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{Br})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}\{\text{SBn}\})]$ 15^{Br}

$[(1\text{-Benzylthio-2-diphenylphosphino-acetylen})(\text{carbonyl})(\text{bromido})(\text{Tp}')\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 1000 mg (1,36 mmol) $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{Br})(\text{C}_2\text{H}\{\text{SBn}\})]$ 14^{Br} in 70 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -80°C abgekühlt und 0,71 mL (1,78 mmol) einer 2,5-molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach zehn Minuten werden 0,40 mL (2,17 mmol)

Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen auf

7 Experimenteller Teil

Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt mit reinem Toluol als Laufmittel chromatographiert. Beide Rotamere liegen in einem nicht trennbaren Gemisch im Verhältnis von circa 1,1:1 vor.

$C_{37}H_{39}BBBrN_6OPSW$ (921,34 g/mol)

Ausbeute: 1103 mg (88 %)

Hauptisomer

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 8,18-6,75 (15 H, Phenyl-*H*); 6,03; 5,84; 5,84 (s, 1 H, $CH(CCH_3)_2$);
4,72; 4,44 (d, 1 H, CH_2); 2,81; 2,56; 2,48; 2,48; 2,34; 1,81 (s, 3 H, CH_3).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 236,8 (d, CO, $^3J_{CP} = 5,20$ Hz); 210,9 (d, WCS, $^2J_{CP} = 7,51$ Hz);
197,9 (d, WCP, $^1J_{CP} = 44,50$ Hz); 155,0-143,1 ($^{3,5}CCH_3$);
138,8-127,2 (Ph-C); 108,3-107,2 (4CH); 40,1 (CH_2); 18,0-12,4 (CCH_3).

^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 101 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 17,7 (WCP).

Nebenisomer

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 8,18-6,75 (15 H, Phenyl-*H*); 5,97; 5,80; 5,24 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂);
3,51; 2,73 (d, 1 H, CH₂); 2,84; 2,67; 2,40; 2,30; 2,29; 1,87 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 237,2 (d, CO, ³J_{CP} = 2,89 Hz); 206,1 (d, WCS, ²J_{CP} = 3,47 Hz);
203,8 (d, WCP, ¹J_{CP} = 50,28 Hz); 155,0-143,1 (^{3,5}CCH₃);
138,8-127,2 (Ph-C); 108,3-107,2 (⁴CH); 41,9 (CH₂); 18,0-12,4 (CCH₃).

³¹P-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 16,8 (WCP).

Isomerengemisch

IR (ATR, Wellenzahl, cm⁻¹)

2550 (w, BH); 1904 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm⁻¹)

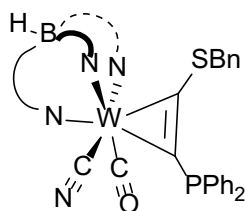
2552 (w, BH); 1917 (s, CO).

CHNS-Analyse (%)

berechnet:	C: 48,23	H: 4,27	N: 9,12	S: 3,48
gefunden:	C: 47,60	H: 4,51	N: 8,86	S: 4,18

 $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{CN})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}\{\text{SBn}\})]$ ^{15}CN

$[(1\text{-Benzylthio-2-diphenylphosphino-acetylen})(\text{carbonyl})(\text{cyanid})(\text{Tp}')\text{wolfram(II)}]$



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 559 mg (0,82 mmol) $[(\text{Tp}')\text{W}(\text{CO})(\text{CN})(\text{C}_2\text{H}\{\text{SBn}\})]$ ^{14}CN in 56 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -80°C abgekühlt und 0,43 mL (1,08 mmol) einer 2,5-molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach zehn Minuten werden 0,25 mL (1,36 mmol)

Chlordiphenylphosphan zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt mit einem Gemisch aus 1THF:1PE chromatographiert. Eine zweite Chromatographie mit einem Gemisch aus 5DCM:1Et₂O:1PE liefert die Zielverbindung als grünen Feststoff. Von den beiden möglichen Rotameren liegt eines nur in nicht signifikanten Mengen (NMR) vor.

$\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{BN}_7\text{OPSW}$ (867,45 g/mol)

Ausbeute: 301 mg (42 %)

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 8,22 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,57 (m, 5 H, Ph-*H*); 7,33 (m, 3 H, Ph-*H*);
7,17 (m, 3 H, Ph-*H*); 6,74 (m, 2 H, Ph-*H*); 6,02; 5,87;
5,85 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$); 3,55; 2,85 (d, 1 H, CH_2); 2,82; 2,54; 2,48; 2,47;
2,32; 1,73 (s, 3 H, CH_3).

7.2 Synthesevorschriften

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 233,8 (CO); 217,3 (d, WCS, $^2J_{\text{CP}}=7,44$ Hz);
203,3 (d, WCP, $^1J_{\text{CP}}=44,66$ Hz); 154,7; 154,7 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 153,6 (CN); 150,3;
145,4; 145,1; 144,4 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 136,8-127,2 (Ph-C); 108,1; 107,5;
107,1 (^4CH); 40,6 (CH_2); 16,8; 16,3 (CCH_3); 15,9 (d, CCH_3 , $^xJ_{\text{CP}}=7,44$ Hz);
12,8; 12,5; 12,4 (CCH_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 202 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 16,5 (WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2551 (w, BH); 2110 (w, CN); 1913 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

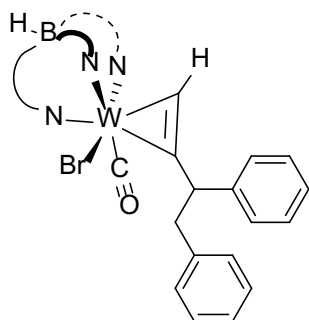
2553 (w, BH); 2110 (w, CN); 1933 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 52,61 H: 4,53 N: 11,30 S: 3,70

gefunden: C: 54,51 H: 4,91 N: 10,06 S: 3,01

7.2.6 Andere einkernige Komplexe

[(3,4-Diphenyl-but-1-in)(CO)(Br)(Tp*)wolfram(II)]**1**

In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 323 mg (492 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Br})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ **3^{Br}** in 25 mL THF gelöst. Die Lösung wird auf -80°C abgekühlt und mit 0,26 mL (650 μmol) *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach einigen Minuten werden 0,13 mL (1093 μmol) Benzylbromid zugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Aufwärmen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt ein

Chromatographieschritt mit 1 DCM : 2 PE als Laufmittelgemisch, wobei zwei türkise Fraktionen erhalten werden. Bei der ersten handelt es sich um das Produkt, dahinter läuft regenerierter Ausgangsstoff, der zu 44 % zurückerhalten wird.

C₃₅H₄₂BBrN₆OW (837,30 g/mol)

Ausbeute: 73 mg (18 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 12,12 (s, 1 H, Alkin-*H*); 7,41-7,07 (m, 10 H, Ph-*H*); 5,35;
3,73 (dd, 1 H, CH₂); 2,85 (m, 1 H, CH); 2,84; 2,60; 2,46; 2,33; 2,29; 2,01;
1,87; 1,61; 1,31 (s, 3 H, CH₃).

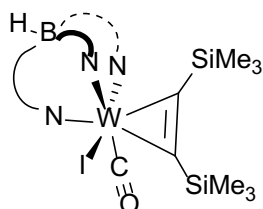
¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 233,1 (CO); 207,3 (WCC); 201,1 (WCH); 152,5; 152,4; 148,6; 143,4; 143,2;
141,7 (^{3,5}CCH₃); 140,4-126,0 (Ph-C); 113,6; 113,2; 112,5 (⁴CCH₃);
55,9 (CH); 41,2 (CH₂); 15,2; 14,8; 14,7; 11,0; 10,9; 10,7; 8,3; 8,2;
8,2 (CCH₃).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2550 (w, BH); 1902 (s, CO).

[(Bis{trimethylsilyl}acetylen)(CO)(I)(Tp*)wolfram(II)] 2



In einem 100 mL fassenden Schlenkkolben werden 300 mg (426 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{I})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ in 70 mL THF gelöst. Die Lösung wird auf -80°C abgekühlt und mit 0,26 mL (650 μmol) *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 25 min werden 0,11 mL (869 μmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Ein zweiter Reaktionsschritt erfolgt analog dem ersten mit 0,43 mL (1075 μmol) *n*-BuLi-Lösung und 0,19 mL (1501 μmol) Trimethylsilylchlorid. Nach Aufwärmen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt ein Chromatographieschritt mit 1 Et_2O : 2 PE als Laufmittelgemisch, wobei zum Lösen der Substanz ein erhöhter Anteil Et_2O benötigt wird. Die grüngelbe Verbindung wird zur weiteren Reinigung aus DCM/ MeOH durch Übersichten umkristallisiert. Ein Anteil des Produktes liegt durch I-Cl-Austausch als $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{btmsa})]$ vor.

$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{BIN}_6\text{OSi}_2\text{W}$ (848,42 g/mol)

Ausbeute: 133 mg (37 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 2,83; 2,52; 2,44; 2,26; 2,21; 1,95; 1,82; 1,74; 1,46 (s, 3 H, CH_3); 0,64; -0,30 (s, 9 H, SiCH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 236,5 (CO); 222,5; 212,1 (WCSi); 153,2; 152,8; 146,7; 143,1; 141,7;
140,3 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 113,2; 113,1; 111,8 ($^4\text{CCH}_3$); 18,9; 16,9; 15,7; 11,2; 10,7;
10,7; 8,3; 8,3; 8,2 (CCH_3); 0,67; -0,28 (SiCH_3).

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 60 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 3,6 (m, SiCH_3); -0,5 (m, SiCH_3).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

2550 (w, BH); 1890 (s, CO).

CHN-Analyse (%):

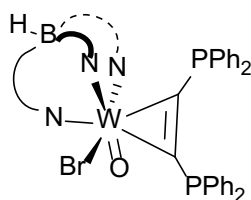
berechnet: C: 38,22 H: 5,46 N: 9,91

gefunden: C: 38,46 H: 5,44 N: 9,80

$[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{O})(\text{Br})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$

6

$[\{\text{Bis}(\text{diphenylphosphinoacetylen})\}(\text{oxo})(\text{bromido})(\text{Tp}^*)\text{wolfram}(\text{IV})]$



In einem 100 mL fassenden Rundkolben werden 970 mg (946 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Br})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ **5^{Br}** und 62 mg (142 μmol) $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{MeCN})_2]$ in 75 mL trockenem DCM suspendiert. Die Reaktionslösung wird für circa 24 h an Luft gerührt, wobei die Farbe von grün nach braun umschlägt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit einem Eluentengemisch aus 1 DCM : 1 PE

7.2 Synthesevorschriften

chromatographiert. Nach einer grünen Fraktion regenerierten Ausgangsstoffs (200 mg, 21 %) wird das gelbe Produkt eluiert und nach Trocknen als Schaum erhalten.

$C_{44}H_{48}BBrN_6OP_2W$ (1013,40 g/mol)

Ausbeute: 351 mg (37 %)

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 8,08 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,46-7,33 (m, 5 H, Ph-*H*); 7,11-6,95 (m, 7 H, Ph-*H*);
6,80-6,68 (m, 4 H, Ph-*H*); 6,46 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,48; 2,44; 2,32; 2,30; 2,26;
2,10; 1,84; 1,81; 1,63 (s, 3 H, CH_3).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 188,9 (dd, WCP, $^1J_{CP} = 36,1$ Hz, $^2J_{CP} = 4,0$ Hz); 167,8 (m, WCP);
151,5; 151,2; 150,9; 141,6; 141,2; 140,8; ($^{3,5}CCH_3$); 139,9-128,9 (Ph-C);
113,6; 113,5; 113,2 (4CH); 15,9 (d, $^xJ_{CP} = 13,7$ Hz); 15,0;
14,8 (d, $^xJ_{CP} = 8,8$ Hz); 10,9; 10,9; 10,8; 8,3; 8,0; 8,0 (CCH_3).

^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 5,5 (s, WCP); 3,0 (s, WCP).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2562 (w, BH).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2558 (w, BH).

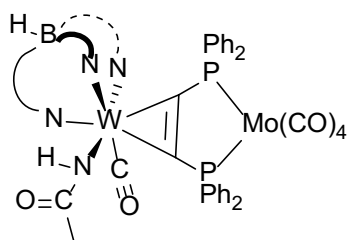
CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 52,15 H: 4,77 N: 8,29

gefunden: C: 51,70 H: 5,22 N: 9,23

7.2.7 Mehrkernige Komplexe mit P-substituierten Alkinen

$[(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)(\text{CO})(\text{acetamidat})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]-\{\eta^2\text{-Mo(CO)}_4\}]$ 7



In einem 50 mL fassenden Schlenkkolben werden 50 mg (44 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]\text{-OTf}$ **5^{NCMe}-OTf** und 17 mg (45 μmol) $[\text{Mo}(\text{pip})_2(\text{CO})_4]$ in 15 mL DCM gelöst. Nachdem nach 30 min die Vollständigkeit des Umsatzes mittels IR-Spektroskopie überprüft wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der mit 1 DCM : 1: PE : 1MeCN chromatographiert und das Produkt als giftgrüne Fraktion gesammelt.

$\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{BMoN}_7\text{O}_6\text{P}_2\text{W}$ (1215,59 g/mol)

Ausbeute: 15 mg (28 %)

7.2 Synthesevorschriften

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,82 (s, 1 H, N-*H*); 8,24 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,52-6,76 (m, 18 H, Ph-*H*);
2,56; 2,31; 2,22; 2,14; 2,05; 1,77; 1,71; 1,47; 1,37; 1,29 (s, 3 H, CH_3).

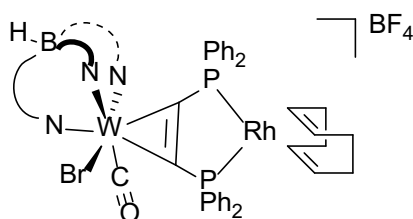
$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 56,7; 44,3 (WCP).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2555 (w, BH); 2018, 1948, 1904 (b, CO).

$\{[(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)(\text{CO})(\text{Br})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)})-\{\eta^2\text{-Rh(COD)}\}]\text{-BF}_4$ **12**



In einem 50 mL fassenden Schlenkkolben werden 95 mg (92,7 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Br})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ **5^{Br}** in 10 mL DCM gelöst. In einem zweiten Schlenkkolben wird eine Lösung von 37,5 mg (92,4 μmol) $[(\text{COD})_2\text{Rh}]\text{-BF}_4$ in 15 mL DCM schnell gerührt und die Lösung des Wolframkomplexes langsam zugegeben. Nachdem nach 20 min die Vollständigkeit des Umsatzes mittels IR-Spektroskopie überprüft wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 3 mL DCM und 40 mL Et_2O durch Übersichten umkristallisiert.

$\text{C}_{53}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{BrF}_4\text{N}_6\text{OP}_2\text{RhW}$ (1323,30 g/mol)

Ausbeute: 76 mg (62 %)

7 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,16 (m, 2 H, Ph-*H*); 7,69-7,08 (m, 18 H, Ph-*H*); 5,56; 5,27; 4,96;
4,22 (brs, 1 H, COD-CH); 2,90 (m, 2 H, COD-CH₂); 2,52;
2,49 (s, 3 H, CH₃); 2,41 (m, 2 H, COD-CH₂); 2,35 (s, 3 H, CH₃);
2,26 (m, 2 H, COD-CH₂); 2,13 (s, 3 H, CH₃); 2,05 (m, 2 H, COD-CH₂); 1,74;
1,68; 1,55; 1,44; 0,88 (s, 3 H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 153,1; 152,4; 148,5; 144,0; 142,4; 141,2; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 137,0-123,6 (Ph-C);
113,9; 113,5; 113,1 (^4CH); 103,9; 103,0; 101,8; 100,0 (COD-CH); 30,2;
29,8; 29,8; 29,3 (COD-CH₂); 17,0; 16,0; 15,1; 11,1; 10,9; 10,8; 8,4; 8,1;
8,1 (CCH₃).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

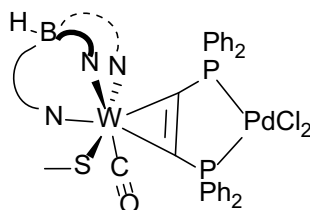
δ (ppm) = 48,7 (dd, WCP, $^1J_{\text{PRh}} = 161,3$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 10,4$ Hz);
34,8 (dd, WCP, $^1J_{\text{PRh}} = 156,1$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 10,4$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 282 MHz, 298 K):

δ (ppm) = -153,9 (BF_4).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2563 (w, BH); 1952 (s, CO).



In einem 100 mL fassenden Rundkolben werden 360 mg (363 μmol) $[(Tp^*)W(CO)(SMe)(C_2\{PPh_2\}_2)]$ **5^{SMe}** in 36 mL DCM gelöst. Es werden 100 mg (350 μmol) (COD) $PdCl_2$ zugegeben und die von grün nach dunkel umschlagende Lösung eine Stunde gerührt. Nachdem die Vollständigkeit des Umsatzes mittels IR-Spektroskopie überprüft wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL DCM mit 40 mL Pentan überschichtet, sodass es über Nacht auskristallisiert. Nach Verwerfen des Überstandes und erneutem Trocknen im Vakuum wird das Produkt als grünliches Pulver erhalten.



Ausbeute: 295 mg (70 %)

¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,24 (m, 2 H, Ph-H); 7,67-7,49 (m, 9 H, Ph-H); 7,36-7,25 (m, 7 H, Ph-H);
7,06 (m, 2 H, Ph-H); 3,87 (s, 3 H, SCH₃); 2,61; 2,37; 2,27; 2,16; 1,85; 1,73;
1,58; 1,28; 1,05 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 232,7 (m, CO); 216,8; 210,3 (m, WCP); 153,5; 152,8; 147,9; 143,2; 142,8;
142,8; (^{3,5}CCH₃); 137,9-122,3 (Ph-C); 115,2; 114,0; 112,8 (⁴CH);
39,1 (SCH₃); 16,6; 15,3; 14,7; 11,5; 11,4; 11,4; 8,5; 8,4; 8,3 (CCH₃).

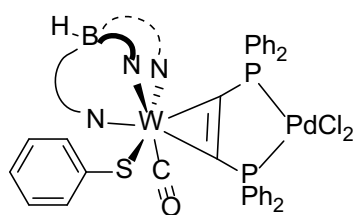
³¹P-NMR (CD_2Cl_2 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 52,3 (d, WCP, ²J_{PP} = 31,2 Hz); 47,7 (d, WCP, ²J_{PP} = 31,2 Hz).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2560 (w, BH); 1937 (s, CO).

$[(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)(\text{CO})(\text{SPh})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]-\{\eta^2\text{-PdCl}_2\}]$ **$5^{\text{SPh}}\text{-PdCl}_2$**



Zu einer gerührten Lösung von 358 mg (340 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{SPh})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ **5^{SPh}** in 50 mL DCM in einem 100 mL fassenden Schlenkkolben wird eine Lösung von 97 mg (340 μmol) $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ in 20 mL DCM gegeben. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt, wobei ein Laufmittelgemisch aus 1 THF : 1 PE verwendet wird. Die braune Produktbande wird gesammelt und unter reduziertem Druck getrocknet.

$\text{C}_{51}\text{H}_{53}\text{BCl}_2\text{N}_6\text{OP}_2\text{PdSW}$ (1231,96 g/mol)

Ausbeute: 208 mg (50 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 8,35 (brm, 2 H, Phenyl-*H*); 7,62-6,98 (brm, 23 H, Phenyl-*H*); 2,60; 2,27; 2,14 (s, 3 H, CH_3); 1,87; 1,80; 1,67 (brs, 3 H, CH_3); 1,59; 1,30; 1,23 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 152,9; 152,9; 147,2; 142,3; 142,0; 142,0; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 137,1-125,3 (Ph-C); 116,8; 113,6; 112,4 (^4CH); 16,2; 14,9; 14,9; 11,2; 11,1; 11,0; 8,3; 8,2; 7,9 (CCH_3).

7.2 Synthesevorschriften

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 52,1 (d, WCP, $^2J_{\text{PP}} = 31,2$ Hz); 43,2 (d, WCP, $^2J_{\text{PP}} = 31,2$ Hz).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2558 (w, BH); 1926 (s, CO).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

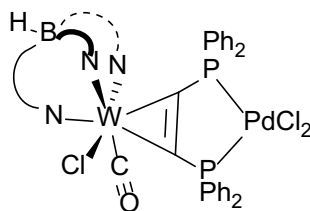
2562 (w, BH); 1949 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 49,72 H: 4,34 N: 6,82 S: 2,60

gefunden: C: 48,86 H: 4,54 N: 6,28 S: 2,24

$\{[(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)})-\{\eta^2\text{-PdCl}_2\}] \text{ } 5^{\text{Cl}}\text{-PdCl}_2$



In einem 100 mL fassenden Rundkolben werden 460 mg (469 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)] \text{ } 5^{\text{Cl}}$ in 40 mL DCM gelöst. Es werden 134 mg (469 μmol) $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ zugegeben und die von grün nach rot umschlagende Lösung eine Stunde gerührt. Nachdem die Vollständigkeit des Umsatzes mittels IR-

Spektroskopie überprüft wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et_2O gewaschen, um überschüssiges COD zu entfernen. Nach erneutem Trocknen im Vakuum wird das Produkt als oranges Pulver erhalten.

$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{BCl}_3\text{N}_6\text{OP}_2\text{PdW}$ (1158,28 g/mol)

Ausbeute: 457 mg (84 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 8,12 (m, 4 H, Ph-H); 7,70-7,46; 7,36-7,22 (m, 7 H, Ph-H);
7,04 (m, 2 H, Ph-H); 2,54; 2,54; 2,40; 2,18; 1,77; 1,75; 1,38; 1,32;
1,03 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 126 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 232,4 (d, CO, $^3J_{\text{CP}} = 18,1$ Hz); 228,8 (m, WCP); 227,5 (m, WCP);
153,3; 152,7; 148,3; 145,2; 143,5; 142,3; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 137,5-122,5 (Ph-C);
114,9; 114,3; 113,6 (^4CH); 15,7; 14,7; 14,1; 11,4; 11,3; 11,1; 8,6; 8,3;
8,2 (CCH_3).

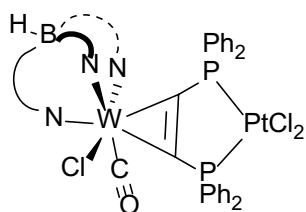
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 202 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 52,6 (d, WCP, $^2J_{\text{PP}} = 33,9$ Hz); 41,3 (d, WCP, $^2J_{\text{PP}} = 33,9$ Hz).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2561 (w, BH); 1955 (s, CO).

$[(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]-\{\eta^2\text{-PdCl}_2\}$ $5^{\text{Cl}}\text{-PtCl}_2$



In einem 50 mL fassenden Rundkolben werden 200 mg (204 μmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ 5^{Cl} in 10 mL DCM gelöst. Es werden 76 mg (203 μmol) festes (COD) PtCl_2 zugegeben und die von grün nach rot umschlagende Lösung 15 min gerührt. Nachdem die Vollständigkeit des Umsatzes mittels IR-Spektroskopie überprüft wurde, wird das Produkt durch Zugabe von 40 mL

7.2 Synthesevorschriften

Pentan gefällt und der Rückstand mit 2 mal 20 mL Pentan gewaschen, um überschüssiges COD zu entfernen. Nach Trocknen im Vakuum wird das Produkt als ockerfarbiges Pulver erhalten.

$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{BBBrCl}_2\text{N}_6\text{OP}_2\text{PtW}$ (1246,94 g/mol)

Ausbeute: 235 mg (92%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,18-8,01 (m, 4 H, Ph-*H*); 7,65-7,44; 7,34-7,25 (m, 7 H, Ph-*H*);
7,05-6,98 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,56; 2,55; 2,39; 2,19; 1,77; 1,75; 1,33; 1,26;
0,90 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 298 K):

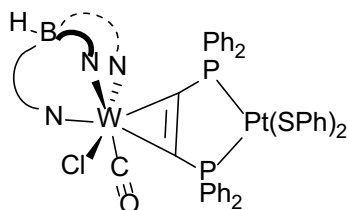
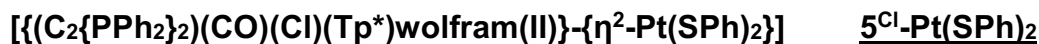
δ (ppm) = 153,4; 152,7; 148,3; 145,0; 143,5; 142,3; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 137,7-128,1 (Ph-C);
114,8; 114,3; 113,5 (^4CH); 17,2; 14,7; 14,0; 11,4; 11,3; 11,1; 8,6; 8,3;
8,3 (CCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 30,8 (WCP, $^1J_{\text{PPt}} = 4016$ Hz); 20,5 (WCP, $^1J_{\text{PPt}} = 3922$ Hz).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2553 (w, BH); 1961 (s, CO).



In einem 50 mL fassenden Rundkolben werden 100 mg (80 μ mol) $[\{(C_2\{PPh_2\}_2)(CO)(Cl)(Tp^*)\text{wolfram(II)}\}-\{\eta^2\text{-PdCl}_2\}]$ 5^{Cl}-PtCl_2 in 5 mL Toluol suspendiert und 2 mL (186 μ mol) einer Lösung von 0,19 mL PhSH und 0,58 mL NEt_3 in Toluol zugegeben. Nach 24 h wird das Lösungsmittel im Vakuum

entfernt und der Rückstand mit DCM chromatographiert, wobei nach Trocknen im Vakuum das orange Produkt erhalten wird.

$C_{57}H_{58}BBrN_6OP_2S_2PtW$ (1503,55 g/mol)

Ausbeute: 104 mg (86%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,11-8,03 (m, 4 H, Ph-*H*); 7,60-7,47 (m, 6 H, Ph-*H*);
7,37-7,09 (m, 10 H, Ph-*H*); 7,01-6,81 (m, 7 H, Ph-*H*);
6,67-6,57 (m, 3 H, Ph-*H*); 2,57; 2,55; 2,37; 2,19; 1,77; 1,76; 1,38; 1,22;
1,01 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 231,2 (m, CO); 228,8 (m, WCP); 227,0 (m, WCP); 153,4; 152,6; 148,1;
144,6; 143,2; 142,1 ($^{3,5}CCH_3$); 137,4-123,0 (Ph-C); 114,6; 114,1;
113,1 (4CH); 17,3; 14,6; 13,9; 11,4; 11,3; 11,1; 8,7; 8,3; 8,3 (CCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz, 298 K):

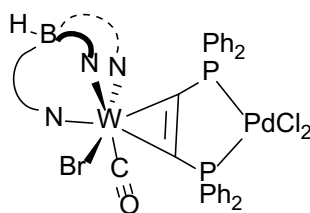
δ (ppm) = 37,0 (WCP, $^1J_{PPt} = 3074$ Hz); 27,5 (WCP, $^1J_{PPt} = 3168$ Hz).

7.2 Synthesevorschriften

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2560 (w, BH); 1946 (s, CO).

$[(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)(\text{CO})(\text{Br})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(II)}]-\{\eta^2\text{-PdCl}_2\}]$ $5^{\text{Br}}\text{-PdCl}_2$



In einem 250 mL fassenden Rundkolben werden 2,00 g (1,95 mmol) $[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{CO})(\text{Br})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ 5^{Br} in 100 mL DCM gelöst. Eine Suspension von 557 mg (1,95 mmol) (COD) PdCl_2 in 40 mL DCM wird langsam zugegeben und die von grün nach rot umschlagende Lösung eine Stunde gerührt. Nachdem die

Vollständigkeit des Umsatzes mittels IR-Spektroskopie überprüft wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et_2O gewaschen, um überschüssiges COD zu entfernen. Nach erneutem Trocknen im Vakuum wird das Produkt quantitativ erhalten.

$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{BBrCl}_2\text{N}_6\text{OP}_2\text{PdW}$ (1202,72 g/mol)

Ausbeute: quantitativ

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,15 (m, 4 H, Ph- H); 7,70-7,48; 7,37-7,18 (m, 7 H, Ph- H);
7,04 (m, 2 H, Ph- H); 2,57; 2,56; 2,39; 2,18; 1,79; 1,74; 1,42; 1,38;
1,10 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 234,0 (d, CO, $^3J_{\text{CP}} = 17,6$ Hz); 229,3 (m, WCP); 226,6 (m, WCP); 153,9;
153,2; 148,2; 145,1; 143,5; 142,4; ($^{13}\text{CCH}_3$); 137,6-122,0 (Ph-C); 115,1;
114,4; 113,5 (^4CH); 17,9; 15,7; 15,6; 11,5; 11,3; 11,2; 8,6; 8,5; 8,4 (CCH_3).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 121 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 54,1 (d, WCP, $^2J_{\text{PP}} = 31,2$ Hz); 41,9 (d, WCP, $^2J_{\text{PP}} = 36,4$ Hz).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2562 (w, BH); 1944 (s, CO).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

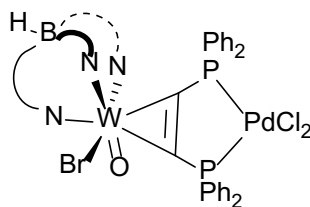
2562 (w, BH); 1958 (s, CO).

CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 44,94 H: 4,02 N: 6,99

gefunden: C: 44,46 H: 4,54 N: 6,77

$\{[(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)(\text{O})(\text{Br})(\text{Tp}^*)\text{wolfram(IV)})\}-\{\eta^2\text{-PdCl}_2\}$ 9-PdCl₂



In einem 50 mL fassenden Rundkolben werden 67 mg (66 μmol) $\{[(\text{Tp}^*)\text{W}(\text{O})(\text{Br})(\text{C}_2\{\text{PPh}_2\}_2)]$ **6** in 7 mL DCM gelöst. 19 mg (67 μmol) $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ werden als Feststoff zugegeben und die Lösung eine Stunde gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit etwas

DCM gelöst wurde, wird er einer säulenchromatographischen Aufreinigung mit THF als Laufmittel unterzogen. Das orange Produkt wird nach dem Eluieren unter vermindertem Druck getrocknet.

$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{BBBrCl}_2\text{N}_6\text{OP}_2\text{PdW}$ (1190,72 g/mol)

Ausbeute: 58 mg (74 %)

7.2 Synthesevorschriften

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 8,36 (m, 4 H, Ph-*H*); 7,61 (m, 3 H, Ph-*H*); 7,51-7,39 (m, 6 H, Ph-*H*);
7,30-7,18 (m, 5 H, Ph-*H*); 6,92 (m, 2 H, Ph-*H*); 2,63; 2,49; 2,28; 2,22; 1,87;
1,72; 1,22; 1,18; 1,15 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 210,5 (d, WCP, $^2J_{\text{PP}} = 12,2$ Hz); 196,7 (WCP); 152,5; 152,3; 150,2; 143,2;
142,8; 141,4; ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 137,2-122,1 (Ph-C); 114,6; 114,2; 113,0 (^4CH);
15,5; 15,2; 14,7; 13,9; 11,2; 11,1; 10,8; 8,1; 7,6 (CCH_3).

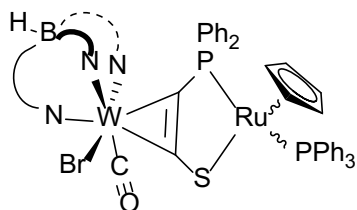
$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 202 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 52,8 (d, WCP, $^2J_{\text{PP}} = 33,9$ Hz); 49,1 (d, WCP, $^2J_{\text{PP}} = 33,9$ Hz).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2562 (w, BH):

7.2.8 Mehrkernige Komplexe mit S- und P-substituierten Alkinen



In der Glovebox werden in einem 100 mL Schlenkkolben 285 mg (434 μmol) $[(\text{cp})(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{MeCN})_2]\text{-PF}_6$ in 15 mL THF gelöst. Eine Lösung von 400 mg (434 μmol) $[(\text{Tp}')(\text{CO})(\text{Br})\text{W}(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{SBn})] \mathbf{15}^{\text{Br}}$ in 20 mL THF wird hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag von grün nach tief orange stattfindet. Die Lösung wird für mehrere Stunden in einem $-40\text{ }^\circ\text{C}$ -Kühlschrank gelagert, daraufhin schnell mit 76 mg (562 μmol) Kaliumgraphit versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird eine säulenchromatographische Aufreinigung mit reinem DCM als Laufmittel durchgeführt. Nach etwas unreaktiertem Edukt wird das *l*-Isomer als ziegelrote Bande eluiert und dahinter das *u*-Isomer als violette Fraktion (Verhältnis circa 1,8 / zu 1 *u*).

$\text{C}_{53}\text{H}_{52}\text{BBrN}_6\text{OP}_2\text{RuSW}$ (1258,66 g/mol)

Ausbeute: 210 mg (38 %)

cis-Isomer

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 7,43-6,58 (m, 25 H, Ph-*H*); 5,81; 5,71; 5,70 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂);
4,04 (s, 5 H, C₅H₅); 2,77; 2,55; 2,47; 2,26; 2,16; 1,58 (s, 3 H, CH₃).

7.2 Synthesevorschriften

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 249,3 (CO); 230,2 (WCS); 219,1 (d, WCP, $^1J_{\text{CP}}=10,8$ Hz); 155,9; 155,8;
154,6; 145,8; 143,6; 143,4 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 138,5-126,4 (Ph-C); 108,3; 107,6;
107,6 (^4CH); 82,1 (C_5H_5); 17,5; 16,8; 16,7; 12,8; 12,7; 12,7 (CCH_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 50,6 (m, WCP, RuPPPh_3).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2543 (w, BH); 1888 (s, CO).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2555 (w, BH); 1902 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 50,58 H: 4,16 N: 6,68 S: 2,55

gefunden: C: 49,83 H: 4,42 N: 5,71 S: 2,53

trans-Isomer

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz, 300 K):

δ (ppm) = 7,37-6,82 (m, 25 H, Ph-H); 5,85; 5,65; 5,41 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$);
4,11 (s, 5 H, C_5H_5); 2,69; 2,55; 2,42; 2,21; 1,64; 1,58 (s, 3 H, CH_3).

7 Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 247,3 (d, CO, $^3J_{\text{CP}}=17,5$ Hz); 228,1 (d, WCS, $^2J_{\text{CP}}=5,4$ Hz);
218,1 (d, WCP, $^1J_{\text{CP}}=16,8$ Hz); 160,4; 156,2; 154,1; 146,4; 144,0;
143,1 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 142,2-127,2 (Ph-C); 109,7; 108,2; 107,4; 82,3 (C_5H_5);
16,6; 16,4; 15,9; 12,9; 12,9; 12,7 (CCH_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 70,1 (d, WCP, $^2J_{\text{PP}}=43,6$ Hz); 53,7 (d, RuPPh_3 , $^2J_{\text{PP}}=43,6$ Hz).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2546 (w, BH); 1896 (s, CO).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

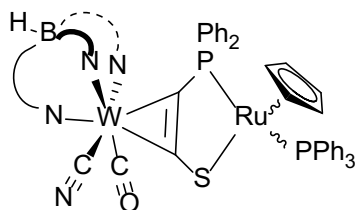
2558 (w, BH); 1905 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 50,58 H: 4,16 N: 6,68 S: 2,55

gefunden: C: 50,19 H: 4,15 N: 6,15 S: 2,57

$[(Tp')(CO)(CN)W(\mu-\eta^2-\kappa^2-Ph_2PC_2S)Ru(\eta^5-C_5H_5)(PPh_3)]$ 16^{CN}



In der Glovebox werden in einem 100 mL Schlenkkolben 190 mg (289 μ mol) $[(cp)(PPh_3)Ru(MeCN)_2]PF_6$ in 15 mL THF gelöst. Eine Lösung von 250 mg (288 μ mol) $[(Tp')(CO)(CN)W(Ph_2PC_2SBn)]$ **15^{CN}** in 15 mL THF wird hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei ein Farbumschlag von grün nach tief orange stattfindet. Die Lösung wird für mehrere Stunden in einem -40 °C-Kühlschrank gelagert, daraufhin schnell mit 51 mg (377 μ mol) Kaliumgraphit versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird eine säulenchromatographische Aufreinigung mit Et₂O als Laufmittel durchgeführt, wobei das Rohprodukt zum Auftragen auf Silica gezogen wird. Das rote *cis*-Isomer wird als erste, das violette *trans*-Isomer als zweite Bande eluiert.

C₅₄H₅₂BN₇OP₂RuSW (1204,77 g/mol)

Ausbeute: 67 mg (20 %)

cis-Isomer

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,42-7,27 (m, 15 H, Ph-*H*); 7,08-6,89 (m, 6 H, Ph-*H*); 6,66 (m, 4 H, Ph-*H*); 5,89; 5,72; 5,71 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂); 4,02 (s, 5 H, C₅H₅); 2,78; 2,55; 2,46; 2,25; 2,14; 1,53 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 251,9 (d, CO₂); 230,1 (d, WCP); 227,5 (d, WCS); 155,9; 154,9; 154,3 (^{3,5}CCH₃); 153,8 (CN); 145,6; 144,5; 144,1 (^{3,5}CCH₃); 138,1-126,5 (Ph-C); 108,0; 107,4; 107,2 (⁴CH); 82,2 (C₅H₅); 17,8; 16,5; 16,2; 12,8; 12,7; 12,6 (CCH₃).

7 Experimenteller Teil

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 202 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 52,4 (d, WCP, $^2J_{\text{PP}}=42,4$ Hz); 51,0 (d, RuPPh₃, $^2J_{\text{PP}}=42,4$ Hz).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2555 (w, BH); 2108 (w, CN); 1917 (s, CO).

CHNS-Analyse (%):

berechnet: C: 53,83 H: 4,35 N: 8,14 S: 2,66

gefunden: C: 49,84 H: 4,11 N: 7,29 S: 2,17

trans-Isomer

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,38-6,83 (brm, 25 H, Ph-*H*); 5,84; 5,67; 5,49 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂);
4,12 (s, 5 H, C₅H₅); 2,69; 2,53; 2,43; 2,2; 1,66; 1,56 (s, 3 H, CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 250,5 (d, CO); 227,2 (d, WCP); 225,3 (d, WCS); 158,9; 156,3;
153,7 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 152,5 (CN); 146,0; 144,7; 144,1 ($^{3,5}\text{CCH}_3$);
142,0-127,2 (Ph-C); 109,1; 107,6; 107,3 (^4CH); 82,3 (C₅H₅); 16,4; 16,4;
15,2; 12,9; 12,8; 12,7 (CCH₃).

7.2 Synthesevorschriften

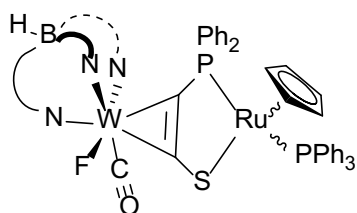
^{31}P -NMR (CDCl_3 , 202 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 72,5 (WCP, $^2J_{\text{PP}}=42,4$ Hz); 53,4 (RuPPh_3 , $^2J_{\text{PP}}=42,4$ Hz).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2557 (w, BH); 2108 (w, CN); 1918 (s, CO).

$[(\text{Tp}')(\text{CO})(\text{F})\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{S})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$ 16^F



In der Glovebox werden in einem 100 mL Schlenkkolben 468 mg (713 μmol) $[(\text{cp})(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{MeCN})_2]\text{-PF}_6$ in 20 mL THF gelöst. Eine Lösung von 482 mg (713 μmol) $[(\text{Tp}')(\text{CO})(\text{F})\text{W}(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{SBn})]$ **15^F** in 20 mL THF wird hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht

gerührt, wobei ein Farbumschlag von grün nach tief orange stattfindet. Die Lösung wird für mehrere Stunden in einem $-40\text{ }^\circ\text{C}$ -Kühlschrank gelagert, daraufhin schnell mit 126 mg (932 μmol) Kaliumgraphit versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird eine säulenchromatographische Aufreinigung mit 1THF:1PE als Laufmittel durchgeführt. Das schmutzig grüne Isomerengemisch wird erneut chromatographiert, diesmal mit 10DCM:1MeCN. Das grüne *l*-Isomer wird als tiefgrüne erste, das orange *u*-Isomer als zweite Bande eluiert. (Verhältnis circa 3,2 *l* zu 1 *u*).

$\text{C}_{53}\text{H}_{52}\text{BFN}_6\text{OP}_2\text{RuSW}$ (1197,75 g/mol)

Ausbeute: 366 mg (43 %)

cis-Isomer

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,44 (m, 6 H, Ph-*H*); 7,30 (m, 9 H, Ph-*H*); 7,05 (m, 4 H, Ph-*H*); 6,92; 6,69;
6,39 (m, 2 H, Ph-*H*); 5,93; 5,68; 5,59 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂);
4,05 (s, 5 H, C₅H₅); 2,64; 2,54; 2,41; 2,31; 2,25; 1,22 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 244,3 (d, CO); 235,3 (WC); 206,2 (WC); 156,3; 153,5; 152,1; 146,4; 143,4;
143,3 (^{3,5}CCH₃); 138,7-126,4 (Ph-C); 108,2; 106,8; 106,4; 81,8 (C₅H₅);
16,8; 14,8; 14,0; 13,0; 12,6; 12,4 (CCH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz, 299 K):

δ (ppm) = -101,8 (W-*F*).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 52,2 (WCP, ²J_{PP}=41,6 Hz); 48,5 (RuPPh₃, ²J_{PP}=41,6 Hz).

IR (ATR, Wellenzahl, cm⁻¹)

1879 (s, CO).

IR (DCM, Wellenzahl, cm⁻¹)

2552 (w, BH); 1879 (s, CO).

7.2 Synthesevorschriften

CHN-Analyse (%):

berechnet:	C: 53,15	H: 4,38	N: 7,02	S: 2,68
gefunden:	C: 52,81	H: 4,39	N: 6,76	S: 2,78

trans-Isomer

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,30-6,82 (m, 25 H, Ph-*H*); 5,74; 5,64; 5,40 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂);
4,10 (s, 5 H, C₅H₅); 2,57; 2,52; 2,41; 2,21; 1,57; 1,36 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 243,2 (d, CO); 233,4 (WC); 207,1 (d, WC); 160,5; 153,8; 151,7; 146,4;
144,3; 143,0 (^{3,5}CCH₃); 134,0-127,2 (Ph-C); 109,6; 107,3; 106,3 (⁴CH);
82,1 (C₅H₅); 15,9; 14,6; 13,0; 13,0; 12,6; 12,4 (CCH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz, 299 K):

δ (ppm) = -116,3 (W-F).

³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 66,2 (WCP, ²J_{PP}=46,8 Hz); 54,2 (RuPPh₃, ²J_{PP}=46,8 Hz).

IR (ATR, Wellenzahl, cm⁻¹)

2549 (w, BH); 1879 (s, CO).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

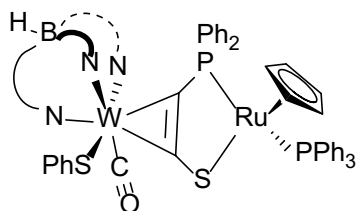
2553 (w, BH); 1882 (s, CO).

CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 53,15 H: 4,38 N: 7,02 S: 2,68

gefunden: C: 49,88 H: 4,23 N: 6,24 S: 3,16

$[(\text{Tp}')(\text{CO})(\text{SPh})\text{W}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{S})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$ **16^{SPh}**



In der Glovebox werden in einem 100 mL Schlenkkolben 160 mg (244 μmol) $[(\text{cp})(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{MeCN})_2]\text{-PF}_6$ in 20 mL THF gelöst. Eine Lösung von 250 mg (263 μmol) $[(\text{Tp}')(\text{CO})(\text{SPh})\text{W}(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{SBn})]$ **15^{SPh}** in 15 mL THF wird hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht

gerührt, wobei ein Farbumschlag von grün nach tief orange stattfindet. Die Lösung wird für mehrere Stunden in einem $-40\text{ }^\circ\text{C}$ -Kühlschrank gelagert, daraufhin schnell mit 43 mg (318 μmol) Kaliumgraphit versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird eine säulenchromatographische Aufreinigung mit 1DCM:1PE als Laufmittel durchgeführt. Das Produkt wird als rot-violette Bande eluiert. Nur eines der beiden möglichen Diastereomere wird gebildet.

$\text{C}_{59}\text{H}_{57}\text{BN}_6\text{OP}_2\text{RuS}_2\text{W}$ (1287,925 g/mol)

Ausbeute: 81 mg (24 %)

7.2 Synthesevorschriften

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,70 (m, 3 H, Ph-*H*); 7,56 (m, 1 H, Ph-*H*), 7,47 (m, 2 H, Ph-*H*);
7,40-7,30 (brm, 4 H, Ph-*H*); 7,14-7,05 (brm, 3 H, Ph-*H*);
7,01-6,80 (brm, 15 H, Ph-*H*); 6,72 (m, 2 H, Ph-*H*);
5,86 (brs, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$); 5,57; 5,35 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$);
4,08 (s, 5 H, C_5H_5); 2,58; 2,40 (s, 3 H, CH_3); 2,24 (brs, 3 H, CH_3); 2,19;
1,65 (s, 3 H, CH_3); 1,58 (brs, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 240,0 (d, $^3J_{\text{C,P}}=17.4$ Hz, CO); 229,3; 204,5 (br, WC); 159,2; 155,9; 153,8;
145,5; 144,4; 142,7 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 134,0-123,6 (Ph-C); 109,4 (^4CH);
108,3 (br, ^4CH); 107,0 (^4CH); 82,1 (C_5H_5); 16,4; 15,6; 15,6; 13,1; 12,8;
12,6 (CCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 202 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 67,5 (WCP, $^2J_{\text{PP}}=42,4$ Hz); 54,0 (RuPPh_3 , $^2J_{\text{PP}}=50,9$ Hz).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

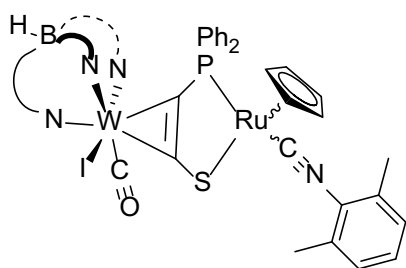
2552 (w, BH); 1911 (s, CO).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2557 (w, BH); 1906 (s, CO).

CHN-Analyse (%):

berechnet:	C: 55,02	H: 4,46	N: 6,53	S: 4,98
gefunden:	C: 52,70	H: 4,57	N: 5,60	S: 4,96

 $[(Tp')(CO)(I)W(\mu-\eta^2-\kappa^2-Ph_2PC_2S)Ru(\eta^5-C_5H_5)(CNXy)]$ 17^I

In der Glovebox werden in einem 100 mL Schlenkkolben 45 mg (103 μ mol) $[(cp)Ru(MeCN)_3]PF_6$ in 10 mL THF gelöst, 13,6 mg (104 μ mol) 2,6-Dimethylphenylisocyanid zugegeben und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 100 mg (103 μ mol) $[(Tp')(CO)(I)W(Ph_2PC_2SBn)]$ 15^I wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei ein

Farbumschlag von grün nach tief orange stattfindet. Die Lösung wird für mehrere Stunden in einem -40 °C-Kühlschrank gelagert, daraufhin schnell mit 16,8 mg (124 μ mol) Kaliumgraphit versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird eine säulenchromatographische Aufreinigung mit DCM als Laufmittel durchgeführt. Die Isomere der roten Verbindung werden als nicht trennbares Gemisch erhalten.

$C_{44}H_{47}BIN_7OPRuSW$ (1175,56 g/mol)

Ausbeute: 36 mg (30 %)

Hauptisomer

¹H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,36-6,87 (m, 13 H, Phenyl-*H*); 5,81; 5,71; 5,12 (s, 1 H, $CH(CCH_3)_2$);
4,70 (s, 5 H, C_5H_5); 2,79; 2,52; 2,4; 2,37; 2,23; 1,74 (s, 3 H, CH_3);
1,65 (s, 6 H, $PhCH_3$).

7.2 Synthesevorschriften

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 63,4 (RuP).

Nebenisomer

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,36-6,87 (m, 13 H, Phenyl-*H*); 5,75; 5,69; 5,66 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$);
4,70 (s, 5 H, C_5H_5); 2,83; 2,27; 1,98 (s, 3 H, CH_3); 1,66 (s, 6 H, PhCH_3);
1,56; 1,53 (s, 3 H, CH_3).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 58,2 (RuP).

Isomerengemisch

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 251,8; 250,1 (CO); 228,4; 219,8; 197,7; 174,6 (WC); 156,1; 156,0; 155,9;
155,5; 155,1; 154,4; 144,9; 144,7; 144,0; 143,9; 143,6; 143,4 ($^{3,5}\text{CCH}_3$);
136,5-126,1 (Ph-C); 108,1; 107,9; 107,7; 107,5; 107,4 (^4CH); 83,0;
82,2 (C_5H_5 $^2J_{\text{CP}} = 2,4$ Hz); 19,1; 18,8; 18,7; 18,3; 18,3; 18,2; 16,6; 15,6;
14,0; 12,8; 12,7; 12,6; 12,5 (CCH_3).

IR (ATR, Wellenzahl, cm^{-1})

2547 (w, BH); 1898 (s, CO).

IR (THF, Wellenzahl, cm^{-1})

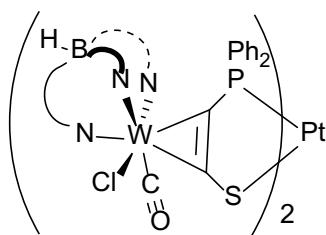
2552 (w, BH); 1912 (s, CO).

CHN-Analyse (%):

berechnet: C: 44,99 H: 3,95 N: 8,35 S: 2,73

gefunden: C: 43,43 H: 3,88 N: 7,80 S: 2,22

$[(\text{Tp}^*)(\text{CO})(\text{Cl})\text{W}\{\mu\text{-}\eta^2\text{-C,C'}\text{-}\kappa^2\text{-S,P-C}_2(\text{PPh}_2)\text{S}\}]_2\text{-Pt}$ 21



Eine Mischung von 247 mg (269 μmol) $(\text{Tp}^*)(\text{CO})(\text{Cl})\text{W}(\text{C}_2\{\text{Ph}_2\text{P}\}\{\text{SBn}\})$ und 51 mg (136 μmol) $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ wird in 20 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst. Nach dreistündigem Erhitzen in eine 140 °C heißen Ölbad und Abkühlen wird die Lösung auf eine mit Pentan gepackte Säule aufgetragen und das 1,2-Dichlorbenzol mit Pentan eluiert, wobei sämtliche gebildeten Komplexe oben auf der Säule verbleiben. Nach Wechsel auf Dichlormethan als Eluent werden alle grünen Fraktionen gesammelt. Ein weiterer Chromatographieschritt mit 1 DCM : 1 PE liefert Rohprodukt, welches durch mehrfaches Umkristallisieren aus DCM/ Pentan gereinigt wird.

$\text{C}_{66}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}_2\text{W}_2$ (1850,76 g/mol)

Ausbeute: ca. 10-20 %

7.2 Synthesevorschriften

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 7,67-7,61 (m, 4 H, Ph-*H*); 7,50-7,43; 7,24-7,16 (m, 6 H, Ph-*H*);
6,88-6,83 (m, 4 H, Ph-*H*); 2,60; 2,48; 2,43; 2,20; 1,76; 1,75; 1,56; 1,45;
1,40 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 299 K):

δ (ppm) = 245,2 (CO); 229,3; 207,7 (WC); 152,9; 152,2; 152,2; 142,4; 141,7;
140,5 ($^{3,5}\text{CCH}_3$); 134,9-127,4 (Ph-C); 113,2; 113,1; 113,0 (^4CH); 14,3; 13,9;
13,4; 11,0; 11,0; 10,8; 8,3; 8,1; 8,1 (CCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 121 MHz, 298 K):

δ (ppm) = 28,7 (WCP, $^1J_{\text{PPt}}=2861$ Hz).

IR (DCM, Wellenzahl, cm^{-1})

2556 (w, BH); 1914 (s, CO).

7.3 Kristallographische Daten

7.3.1 Einkernige Komplexe nicht-Donoratom-substituierter Alkine

[(3,4-Diphenyl-but-1-in)(CO)(Br)(Tp*)wolfram(II)]

1

Dateiname	is_sl756.cif
Summenformel	C ₃₅ H ₄₂ BBrN ₆ OW
Molekulargewicht (g/mol)	837,31
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	13,3287(8); 15,9221(9); 16,1652(9)
β (°)	90,849(2)
<i>V</i> (Å ³)	3430,2(3)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	5,57
Kristallmaße (mm)	0,14 × 0,08 × 0,07
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	12407
Unabhängige Reflexe	12407
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	9881
<i>R</i> _{int}	0,039
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,032; 0,053; 1,04
Parameterzahl	419

[(Bis{trimethylsilyl}acetylen)(CO)(I)(Tp*)wolfram(II)]**2**

Dateiname	kh_sl251.cif
Summenformel	0,13C ₂₇ H ₄₆ BCIN ₆ OSi ₂ W·0,87C ₂₇ H ₄₆ BIN ₆ OSi ₂ W
Molekulargewicht (g/mol)	836,85
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	10,282(2); 12,746(3); 14,830(4)
α ; β ; γ (°)	71,316(11); 84,259(9); 69,659(9)
<i>V</i> (Å ³)	1726,3(7)
<i>Z</i>	2
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	4,34
Kristallmaße (mm)	0,17 × 0,11 × 0,08
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	107762
Unabhängige Reflexe	12503
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	10902
<i>R</i> _{int}	0,048
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,025; 0,049; 1,04
Parameterzahl	364

[(Acetylen)(CO)(CN)(Tp*)wolfram(II)]**3^{CN}**

Dateiname	is_sl116.cif
Summenformel	C ₂₂ H ₃₀ BN ₇ OW·CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	688,11
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	11,8346(4); 24,9365(8); 9,9552(3)
β (°)	114,209(2)
<i>V</i> (Å ³)	2679,54(15)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	4,54
Kristallmaße (mm)	0,18 × 0,04 × 0,03
Gerät	Bruker D8 VENTURE
Gemessene Reflexe	35866
Unabhängige Reflexe	7117
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5147
<i>R</i> _{int}	0,074
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,040; 0,076; 0,99
Parameterzahl	353

[(Acetylen)(CO)(OTf)(Tp*)wolfram(II)]**3^{OTf}**

Dateiname	is_sl_W-OTf-HH.cif
Summenformel	C ₂₂ H ₃₀ BF ₃ N ₆ O ₄ SW·0,5CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	768,70
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	12,8417(5); 22,0759(8); 11,0925(4)
β (°)	115,227(1)
<i>V</i> (Å ³)	2844,02(18)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	4,29
Kristallmaße (mm)	0,50 × 0,16 × 0,03
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	90884
Unabhängige Reflexe	10316
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	8893
<i>R</i> _{int}	0,042
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)] : <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,021; 0,043; 1,02
Parameterzahl	379

[(Acetylen)(CO)(4-(phenylthio)butan-1-olat)(Tp*)wolfram(II)]**3OC4SPh**

Dateiname	is_fh022.cif
Summenformel	C ₃₁ H ₄₃ BN ₆ O ₂ SW
Molekulargewicht (g/mol)	758,43
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
$a; b; c$ (Å)	10,5902(7); 11,1701(7); 13,9977(9)
$\alpha; \beta; \gamma$ (°)	84,860(2); 79,748(2); 86,998(2)
V (Å ³)	1621,73(18)
Z	2
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	3,66
Kristallmaße (mm)	0,22 × 0,08 × 0,03
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	75274
Unabhängige Reflexe	11711
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	9931
R_{int}	0,048
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]; wR(F^2); S$	0,040; 0,096; 1,08
Parameterzahl	388

7.3.2 Einkernige Komplexe mit P-substituierten Alkinen

[(Diphenylphosphinoacetylen)(CO)(OEt)(Tp*)wolfram(II)]**4^{OEt}**

Dateiname	is_fh01331.cif
Summenformel	C ₃₅ H ₄₄ BN ₆ O _{2,45} PW
Molekulargewicht (g/mol)	813,63
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	16,394(2); 11,4130(15); 18,655(3)
β (°)	91,338(3)
<i>V</i> (Å ³)	3489,6(8)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,40
Kristallmaße (mm)	0,34 × 0,19 × 0,16
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	99533
Unabhängige Reflexe	15349
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	13810
<i>R</i> _{int}	0,028
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)] : <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,018; 0,047; 1,06
Parameterzahl	435

[(Diphenylphosphinoacetylen)(CO)(F)(Tp*)wolfram(II)]**4^F**

Dateiname	is_sl201.cif
Summenformel	C ₃₃ H ₃₉ BFN ₆ OPW
Molekulargewicht (g/mol)	780,33
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
a ; b ; c (Å)	9,0234(8); 10,1907(9); 19,5548(18)
α ; β ; γ (°)	88,570(4); 77,444(5); 69,035(4)
V (Å ³)	1636,2(3)
Z	2
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	3,62
Kristallmaße (mm)	0,12 × 0,11 × 0,03
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	53758
Unabhängige Reflexe	11686
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	10139
R_{int}	0,045
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$; $wR(F^2)$; S	0,035; 0,083; 1,04
Parameterzahl	406

[(Diphenylphosphinoacetylen)(CO)(SPh)(Tp*)wolfram(II)]**4^{SPh}**

Dateiname	is_sl437.cif
Summenformel	C ₃₉ H ₄₄ BN ₆ OPSW
Molekulargewicht (g/mol)	870,49
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	11,0623(9); 17,4935(17); 19,5062(19)
<i>V</i> (Å ³)	3818,0(6)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,16
Kristallmaße (mm)	0,08 × 0,06 × 0,05
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	7553
Unabhängige Reflexe	7553
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	6533
<i>R</i> _{int}	0,077
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,037; 0,073; 1,08
Parameterzahl	465

[(Diphenylphosphinoacetylen)(CO)(SPh)(Tp*)wolfram(II)]**4^{cl}**

Dateiname	is_mr012.cif
Summenformel	C ₃₃ H ₃₉ BCIN ₆ OPW·4CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1136,48
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; <i>Pca</i> 2 ₁
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	16,460(3); 10,3892(18); 22,022(4)
<i>V</i> (Å ³)	3765,9(11)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,79
Kristallmaße (mm)	0,45 × 0,14 × 0,09
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	75214
Unabhängige Reflexe	15292
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	13754
<i>R</i> _{int}	0,033
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,025; 0,066; 1,07
Parameterzahl	407

[(Diphenylphosphinoacetylen)(CO)(Br)(Tp*)wolfram(II)]**4^{Br}**

Dateiname	kh_sl285.cif
Summenformel	C ₃₃ H ₃₉ BBrN ₆ OPW·C ₅ H ₁₂
Molekulargewicht (g/mol)	913,38
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; <i>Pca</i> 2 ₁
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	16,5493(5); 10,3618(2); 22,0549(6)
<i>V</i> (Å ³)	3781,99(17)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	4,19
Kristallmaße (mm)	0,21 × 0,12 × 0,11
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	41114
Unabhängige Reflexe	11985
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9887
<i>R</i> _{int}	0,057
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,035; 0,068; 1,00
Parameterzahl	397

[(Diphenylphosphinoacetylen)(CO)(CN)(Tp*)wolfram(II)]**4^{CN}**

Dateiname	is_sl202.cif
Summenformel	C ₃₄ H ₃₉ BN ₇ OPW·3,3C ₅ H ₁₂
Molekulargewicht (g/mol)	1025,43
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; <i>Pca</i> 2 ₁
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	16,4962(5); 10,3883(7); 22,0051(16)
<i>V</i> (Å ³)	3771,0(4)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	3,16
Kristallmaße (mm)	0,08 × 0,06 × 0,05
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	58646
Unabhängige Reflexe	11348
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	7669
<i>R</i> _{int}	0,096
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,049; 0,107; 0,94
Parameterzahl	416

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(pyridin-2-methylthiolat)(Tp*)wolfram(II)]**5^{SCP}y**

Dateiname	is_sl509.cif
Summenformel	C ₅₁ H ₅₄ BN ₇ OP ₂ SW·2CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1239,52
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	13,4082(13); 13,6770(13); 16,9058(16)
α ; β ; γ (°)	100,820(3); 94,524(4); 113,869(3)
<i>V</i> (Å ³)	2743,0(5)
<i>Z</i>	2
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,44
Kristallmaße (mm)	0,13 × 0,12 × 0,11
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	132596
Unabhängige Reflexe	19014
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	15414
<i>R</i> _{int}	0,076
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,040; 0,089; 1,05
Parameterzahl	587

[(Bis{diphenylphosphinselenid}acetylen)(CO)(SPh)(Tp*)wolfram(II)]**5^{SPh}-PSePSe**

Dateiname	is_sl682.cif
Summenformel	C ₅₁ H ₅₃ BN ₆ OP ₂ SSe ₂ W·CHCl ₃
Molekulargewicht (g/mol)	1331,94
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	11,4076(7); 41,778(3); 12,0574(9)
β (°)	113,728(2)
<i>V</i> (Å ³)	5260,6(6)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,88
Kristallmaße (mm)	0,40 × 0,15 × 0,02
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	134856
Unabhängige Reflexe	19047
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	14924
<i>R</i> _{int}	0,080
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,043; 0,070; 1,10
Parameterzahl	631

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(pyridin-2-thiolat)(Tp*)wolfram(II)]**5^{SPy}**

Dateiname	is_sl544.cif
Summenformel	C ₅₀ H ₅₂ BN ₇ O _{1,25} P ₂ SW·3,25CHCl ₃
Molekulargewicht (g/mol)	1447,55
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	14,8698(16); 19,1527(19); 20,694(2)
β (°)	90,804(2)
<i>V</i> (Å ³)	5892,9(10)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,54
Kristallmaße (mm)	0,15 × 0,10 × 0,05
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	155782
Unabhängige Reflexe	21308
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	15678
<i>R</i> _{int}	0,084
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,039; 0,106; 1,02
Parameterzahl	659

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(F)(Tp*)wolfram(II)]**5^F**

Dateiname	is_sl238_kh.cif
Summenformel	C ₄₅ H ₄₈ BFN ₆ OP ₂ W·2CHCl ₃
Molekulargewicht (g/mol)	1203,23
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
a ; b ; c (Å)	11,5877(10); 13,9252(12); 16,8414(15)
α ; β ; γ (°)	86,448(4); 78,987(4); 68,149(4)
V (Å ³)	2475,7(4)
Z	2
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	2,77
Kristallmaße (mm)	0,26 × 0,06 × 0,04
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	80268
Unabhängige Reflexe	17837
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	15081
R_{int}	0,050
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$; $wR(F^2)$; S	0,032; 0,076; 1,03
Parameterzahl	515

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(F)(Tp*-PPh₂)wolfram(II)]**7**

Dateiname	kh_sl159.cif
Summenformel	C ₅₇ H ₅₇ BFN ₆ OP ₃ W
Molekulargewicht (g/mol)	1148,65
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	11,5123(5); 14,9257(7); 15,3127(7)
α ; β ; γ (°)	83,550(2); 85,615(2); 81,041(2)
<i>V</i> (Å ³)	2578,0(2)
<i>Z</i>	2
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,38
Kristallmaße (mm)	0,15 × 0,12 × 0,11
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	83006
Unabhängige Reflexe	18602
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	16742
<i>R</i> _{int}	0,033
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,028; 0,068; 1,02
Parameterzahl	631

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(Cl)(Tp*)wolfram(II)]**5^{Cl}**

Dateiname	is_sl363.cif
Summenformel	C ₄₅ H ₄₈ BClN ₆ OP ₂ W·0,893C ₅ H ₁₂ ·0,107CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1054,46
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	13,1334(6); 19,3491(8); 19,7000(8)
β (°)	99,355(2)
<i>V</i> (Å ³)	4939,6(4)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,51
Kristallmaße (mm)	0,60 × 0,21 × 0,13
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	129485
Unabhängige Reflexe	17834
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	15411
<i>R</i> _{int}	0,032
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,025; 0,063; 1,09
Parameterzahl	558

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(Br)(Tp*)wolfram(II)]**5^{Br}**

Dateiname	is_sl287.cif
Summenformel	C ₄₅ H ₄₈ BBrN ₆ OP ₂ W·C ₅ H ₁₂
Molekulargewicht (g/mol)	1097,55
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	13,1304(4); 19,4822(6); 19,7195(6)
β (°)	99,166(1)
<i>V</i> (Å ³)	4980,0(3)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,23
Kristallmaße (mm)	0,26 × 0,22 × 0,18
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	219003
Unabhängige Reflexe	18111
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	16485
<i>R</i> _{int}	0,032
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,020; 0,044; 1,07
Parameterzahl	523

[(Bis{diphenylphosphinoxid}acetylen)(CO)(Br)(Tp*)wolfram(II)]**5^{Br}-POPO**

Dateiname	is_sl341.cif
Summenformel	C ₄₅ H ₄₈ BBrN ₆ O _{2.57} P ₂ W·CHCl ₃
Molekulargewicht (g/mol)	1169,81
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
a ; b ; c (Å)	11,0734(10); 11,8604(11); 19,7111(17)
α ; β ; γ (°)	89,035(4); 82,107(4); 70,917(4)
V (Å ³)	2422,2(4)
Z	2
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	3,49
Kristallmaße (mm)	0,20 × 0,14 × 0,13
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	88902
Unabhängige Reflexe	17495
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	16096
R_{int}	0,045
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$; $wR(F^2)$; S	0,027; 0,060; 1,11
Parameterzahl	601

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(CN)(Tp*)wolfram(II)]**5^{CN}**

Dateiname	is_sl129b.cif
Summenformel	C ₄₆ H ₄₈ BN ₇ OP ₂ W·0,31CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	997,63
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	13,020(3); 19,697(4); 19,523(4)
β (°)	96,911(9)
<i>V</i> (Å ³)	4970,1(18)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,46
Kristallmaße (mm)	0,27 × 0,19 × 0,07
Gerät	Bruker D8 VENTURE
Gemessene Reflexe	185332
Unabhängige Reflexe	13194
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	11325
<i>R</i> _{int}	0,105
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,069; 0,115; 1,23
Parameterzahl	678

[(Bis{diphenylphosphinoxid}acetylen)(CO)(CN)(Tp*)wolfram(II)]**5^{CN}-POPO**

Dateiname	is_sl133.cif
Summenformel	C ₄₆ H ₄₈ BN ₇ O ₃ P ₂ W
Molekulargewicht (g/mol)	1003,51
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	13,278(1); 19,1789(15); 17,6346(14)
β (°)	94,758(3)
<i>V</i> (Å ³)	4475,3(6)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,70
Kristallmaße (mm)	0,08 × 0,04 × 0,03
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	60717
Unabhängige Reflexe	11877
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	7363
<i>R</i> _{int}	0,124
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,050; 0,113; 1,01
Parameterzahl	653

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(OTf)(Tp*)wolfram(II)]**5^{OTf}**

Dateiname	is_sl364.cif
Summenformel	C ₄₆ H ₄₈ BF ₃ N ₆ O ₄ P ₂ SW·0,333C ₅ H ₁₂ ·1,333CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1217,01
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; <i>P</i> 1
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	15,1651(9); 21,3862(12); 25,7029(16)
α ; β ; γ (°)	98,383(3); 104,409(4); 93,786(3)
<i>V</i> (Å ³)	7941,9(8)
<i>Z</i>	6
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,35
Kristallmaße (mm)	0,19 × 0,09 × 0,08
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	264077
Unabhängige Reflexe	103069
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	69380
<i>R</i> _{int}	0,071
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,049; 0,093; 0,91
Parameterzahl	3414

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(MeCN)(Tp*)wolfram(II)]-Triflat**5^NCM_e-OTf**

Dateiname	kh_sl419.cif
Summenformel	C ₄₈ H ₅₁ BF ₃ N ₇ O ₄ P ₂ SW
Molekulargewicht (g/mol)	1135,61
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	12,9737(6); 20,0730(8); 18,6793(9)
β (°)	92,342(2)
<i>V</i> (Å ³)	4860,4(4)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,55
Kristallmaße (mm)	0,16 × 0,10 × 0,07
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	164489
Unabhängige Reflexe	17593
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	12841
<i>R</i> _{int}	0,100
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,045; 0,088; 0,91
Parameterzahl	610

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(Py)(Tp*)wolfram(II)]-Triflat**5^{Py}-OTf**

Dateiname	is_sl858.cif
Summenformel	C ₅₁ H ₅₃ BF ₃ N ₇ O ₄ P ₂ SW·2CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1344,39
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
a ; b ; c (Å)	10,7634(5); 15,6372(8); 17,1562(9)
α ; β ; γ (°)	81,843(2); 86,429(2); 81,767(2)
V (Å ³)	2826,3(2)
Z	2
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	2,39
Kristallmaße (mm)	0,99 × 0,05 × 0,04
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	144499
Unabhängige Reflexe	18018
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	14993
R_{int}	0,077
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$; $wR(F^2)$; S	0,034; 0,067; 1,05
Parameterzahl	727

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(O)(Br)(Tp*)wolfram(IV)]**6**

Dateiname	is_sl534b.cif
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{BBrN}_6\text{OP}_2\text{W} \cdot \text{CHCl}_3$
Molekulargewicht (g/mol)	1132,76
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; $P2_12_12_1$
Temperatur (K)	123
a ; b ; c (Å)	12,3331(14); 17,874(2); 21,121(3)
V (Å ³)	4655,9(10)
Z	4
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	3,62
Kristallmaße (mm)	0,13 × 0,08 × 0,05
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	57294
Unabhängige Reflexe	10682
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	8417
R_{int}	0,116
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$; $wR(F^2)$; S	0,048; 0,104; 1,03
Parameterzahl	551

7.3.3 Einkernige Komplexe mit S- (und P-) substituierten Alkinen

[(1-{Benzylthio}2-{diisopropylphosphino}acetylen)(CO)(I)(Tp*)wolfram(II)]

18^I

Dateiname	is_np024.cif
Summenformel	C ₃₁ H ₄₃ BiN ₆ O _{1,06} PSW
Molekulargewicht (g/mol)	901,34
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
$a; b; c$ (Å)	10,3517(12); 10,9930(13); 16,566(2)
$\alpha; \beta; \gamma$ (°)	73,507(5); 85,157(5); 73,079(6)
V (Å ³)	1729,3(4)
Z	2
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	4,37
Kristallmaße (mm)	0,09 × 0,09 × 0,03
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	50776
Unabhängige Reflexe	12399
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	10326
R_{int}	0,061
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]; wR(F^2); S$	0,033; 0,068; 1,03
Parameterzahl	447

[(Benzylthioacetylen)(CO)(Cl)(Tp*)wolfram(II)]**19**

Dateiname	is_mr005_.cif
Summenformel	C ₂₈ H ₃₆ BClN ₆ OSW
Molekulargewicht (g/mol)	734,80
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	10,1762(12); 31,830(4); 19,016(2)
β (°)	90,578(3)
<i>V</i> (Å ³)	6159,2(12)
<i>Z</i>	8
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,94
Kristallmaße (mm)	0,12 × 0,09 × 0,07
Gemessene Reflexe	107479
Unabhängige Reflexe	14856
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	12526
<i>R</i> _{int}	0,089
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,108; 0,237; 1,10
Parameterzahl	723

[(1-{Benzylthio}2-{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(Cl)(Tp*)wolfram(II)]**20-(P_{syn})**

Dateiname	is_mr0061.cif
Summenformel	C ₄₀ H ₄₅ BCIN ₆ OPSW·2CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1088,81
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
$a; b; c$ (Å)	10,7836(7); 14,7618(10); 16,7968(11)
$\alpha; \beta; \gamma$ (°)	110,411(2); 102,312(2); 100,950(2)
V (Å ³)	2344,1(3)
Z	2
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	2,87
Kristallmaße (mm)	0,39 × 0,10 × 0,09
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	140402
Unabhängige Reflexe	20617
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	18213
R_{int}	0,043
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]; wR(F^2); S$	0,042; 0,098; 1,10
Parameterzahl	551

[(1-{Benzylthio}2-{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(Cl)(Tp*)wolfram(II)]

20-(S_{syn})

Dateiname	is_mr0062.cif
Summenformel	C ₄₀ H ₄₅ BClN ₆ O _{1,09} PSW·0,83C ₅ H ₁₂ ·0,34CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1009,34
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
a ; b ; c (Å)	10,2056(12); 13,5031(16); 17,907(2)
α ; β ; γ (°)	110,849(3); 92,264(4); 97,007(4)
V (Å ³)	2279,8(5)
Z	2
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	2,75
Kristallmaße (mm)	0,39 × 0,15 × 0,07
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	131580
Unabhängige Reflexe	18564
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	17003
R_{int}	0,028
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$; $wR(F^2)$; S	0,022; 0,056; 1,07
Parameterzahl	553

7.3.4 Mehrkernige Komplexe mit P-substituierten Alkinen

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(Cl)(Tp*)wolfram(II)]-Pt(SPh)₂
(5^{Cl})-Pt(SPh)₂

Dateiname	is_sl843.cif
Summenformel	C ₅₇ H ₅₈ BClN ₆ OP ₂ PtS ₂ W·CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1479,28
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	173
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	11,5984(11); 15,5455(15); 18,9820(18)
α ; β ; γ (°)	104,692(3); 101,196(3); 110,711(3)
<i>V</i> (Å ³)	2940,3(5)
<i>Z</i>	2
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	4,64
Kristallmaße (mm)	0,18 × 0,17 × 0,11
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	177741
Unabhängige Reflexe	21256
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	17990
<i>R</i> _{int}	0,042
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,029; 0,073; 1,11
Parameterzahl	761

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(CN)(Tp*)wolfram(II)]-PdCl₂**(5^{CN})-PdCl₂**

Dateiname	kh_sl141.cif
Summenformel	C ₄₆ H ₄₈ BCl ₂ N ₇ OP ₂ PdW·C ₂ H ₃ N·CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1222,36
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	13,5408(11); 13,7166(11); 16,4682(12)
α ; β ; γ (°)	92,352(4); 92,815(4); 119,240(4)
<i>V</i> (Å ³)	2658,3(4)
<i>Z</i>	2
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,81
Kristallmaße (mm)	0,10 × 0,10 × 0,03
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	85217
Unabhängige Reflexe	19133
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	15229
<i>R</i> _{int}	0,047
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,038; 0,095; 0,93
Parameterzahl	582

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(Br)(Tp*)wolfram(II)]-PdCl₂**(5^{Br})-PdCl₂**

Dateiname	av_fhbrwpppd.cif
Summenformel	C ₄₅ H ₄₈ BBBrCl ₂ N ₆ OP ₂ PdW·3CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1457,48
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	15,3742(16); 16,4883(18); 21,753(2)
β (°)	91,629(3)
<i>V</i> (Å ³)	5512,0(10)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,63
Kristallmaße (mm)	0,21 × 0,10 × 0,03
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	141896
Unabhängige Reflexe	19918
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	15751
<i>R</i> _{int}	0,068
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,032; 0,076; 1,05
Parameterzahl	631

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(Br)(Tp*)wolfram(II)]-PdI₂**(5^{Br})-PdI₂**

Dateiname	is_fh052.cif
Summenformel	C ₄₅ H ₄₈ BBrl ₂ N ₆ OP ₂ PdW·2CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1555,45
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	12,7620(7); 15,7369(10); 27,1915(16)
β (°)	100,596(2)
<i>V</i> (Å ³)	5367,9(6)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	4,67
Kristallmaße (mm)	0,36 × 0,13 × 0,07
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	139238
Unabhängige Reflexe	21892
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	16255
<i>R</i> _{int}	0,060
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,039; 0,082; 1,03
Parameterzahl	604

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(SMe)(Tp*)wolfram(II))-PdCl₂**(5^{SMe})-PdCl₂**

Dateiname	is_sl859b.cif
Summenformel	C ₄₆ H ₅₁ BCl ₂ N ₆ OP ₂ PdSW·2CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1339,74
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	193
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	13,2512(9); 17,2263(11); 23,9287(16)
α ; β ; γ (°)	87,610(2); 85,614(2); 85,874(2)
<i>V</i> (Å ³)	5428,5(6)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,88
Kristallmaße (mm)	0,20 × 0,10 × 0,07
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	257895
Unabhängige Reflexe	28836
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	23800
<i>R</i> _{int}	0,052
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,058; 0,147; 1,10
Parameterzahl	1200

[(Diphenylphosphinoacetylen)(CO)(Cl)(Tp*)wolfram(II)]₂-PdCl₂**9**

Dateiname	is_sl971.cif
Summenformel	C ₄₄ H ₇₈ B ₂ Cl ₄ N ₁₂ O ₂ P ₂ PdW·2CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1940,71
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; <i>Pnna</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	20,6414(11); 27,7848(12); 27,5186(14)
<i>V</i> (Å ³)	15782,4(13)
<i>Z</i>	8
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,50
Kristallmaße (mm)	0,14 × 0,10 × 0,04
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	577471
Unabhängige Reflexe	20990
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	14875
<i>R</i> _{int}	0,116
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,039; 0,082; 1,06
Parameterzahl	924

Zweikernige [W-Ru]-Verbindung aus 5^{SCP}y**10**

Dateiname	is_sl514.cif
Summenformel	C ₆₁ H ₆₉ BF ₆ N ₇ O ₂ P ₃ RuSW·0,85C ₄ H ₁₀ O
Molekulargewicht (g/mol)	1607,80
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	13,2562(11); 22,5728(16); 22,7388(18)
β (°)	97,533(3)
<i>V</i> (Å ³)	6745,4(9)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,17
Kristallmaße (mm)	0,18 × 0,11 × 0,02
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	97746
Unabhängige Reflexe	17001
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	12180
<i>R</i> _{int}	0,094
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)] ; <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ; <i>S</i>	0,056; 0,118; 1,12
Parameterzahl	858

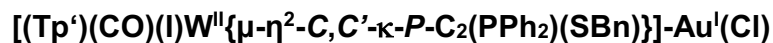
[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(oxo)(Br)(Tp*)wolfram(IV)]-PdCl₂**(9)-PdCl₂**

Dateiname	is_sl550.cif
Summenformel	C ₄₄ H ₄₈ BBBrCl ₂ N ₆ OP ₂ PdW·CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1275,62
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	31,245(4); 11,3001(15); 31,258(4)
β (°)	117,553(3)
<i>V</i> (Å ³)	9785(2)
<i>Z</i>	8
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,86
Kristallmaße (mm)	0,17 × 0,15 × 0,07
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	148644
Unabhängige Reflexe	12571
Reflexe mit [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	19221
<i>R</i> _{int}	0,095
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,050; 0,116; 1,03
Parameterzahl	1192

[(Bis{diphenylphosphino}acetylen)(CO)(acetamidat)(Tp*)wolfram(II)]-Mo(CO)₄**7**

Dateiname	is_sl427_1.cif
Summenformel	C ₅₁ H ₅₁ BMoN ₇ O ₆ P ₂ W·1,5CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1337,91
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	13,7259(8); 20,1980(13); 22,8685(14)
α ; β ; γ (°)	115,495(3); 93,016(3); 99,688(3)
<i>V</i> (Å ³)	5585,0(6)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,54
Kristallmaße (mm)	0,29 × 0,05 × 0,04
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	143840
Unabhängige Reflexe	26953
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	14856
<i>R</i> _{int}	0,213
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,065; 0,156; 1,10
Parameterzahl	1345

7.3.5 Mehrkernige Komplexe mit S- (und P-) substituierten Alkinen

(15I)-AuCl

Dateiname	is_np019.cif
Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{AuBCl}_{0,36}\text{I}_{1,64}\text{N}_6\text{OPSW}\cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molekulargewicht (g/mol)	1301,51
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; $C2/c$
Temperatur (K)	123
$a; b; c$ (Å)	39,765(4); 10,5907(10); 22,0914(19)
β (°)	112,378(4)
V (Å ³)	8602,9(14)
Z	8
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	7,46
Kristallmaße (mm)	0,15 × 0,10 × 0,05
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	105642
Unabhängige Reflexe	12482
Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$	8801
R_{int}	0,055
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]; wR(F^2); S$	0,036; 0,072; 1,04
Parameterzahl	535

**(15I)-Au(C₆F₅)**

Dateiname	is_np0325.cif
Summenformel	C ₄₃ H ₃₉ AuBF ₅ IN ₆ OPSW
Molekulargewicht (g/mol)	1332,36
Kristallsystem; Raumgruppe	Orthorhombisch; <i>Pna</i> 2 ₁
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	20,527(2); 11,0999(9); 19,8008(14)
<i>V</i> (Å ³)	4511,5(7)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	6,62
Kristallmaße (mm)	0,09 × 0,05 × 0,05
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	157534
Unabhängige Reflexe	16959
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	12202
<i>R</i> _{int}	0,099
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,046; 0,069; 1,04
Parameterzahl	552

**(cis)-16^{Br}**

Dateiname	av_sl6121.cif
Summenformel	C ₅₃ H ₅₂ BBrN ₆ OP ₂ RuSW·1,25CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1364,80
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	10,5464(5); 28,3968(15); 17,9316(10)
β (°)	93,932(2)
<i>V</i> (Å ³)	5357,6(5)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,44
Kristallmaße (mm)	0,20 × 0,14 × 0,07
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	245789
Unabhängige Reflexe	18580
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	15580
<i>R</i> _{int}	0,083
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,049; 0,078; 1,11
Parameterzahl	610

**(trans)-16^{Br}**

Dateiname	av_sl6122_num.cif
Summenformel	C ₅₃ H ₅₂ BBrN ₆ OP ₂ RuSW·CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1343,57
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	12,1144(3); 10,7740(15); 41,1219(8)
β (°)	96,010(1)
<i>V</i> (Å ³)	5337,8(2)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,43
Kristallmaße (mm)	0,23 × 0,16 × 0,06
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	128119
Unabhängige Reflexe	23508
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	17156
<i>R</i> _{int}	0,085
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,047; 0,067; 1,07
Parameterzahl	637

**(cis)-16^{CN}**

Dateiname	is_sl6361.cif
Summenformel	C ₅₄ H ₅₂ BN ₇ OP ₂ RuSW
Molekulargewicht (g/mol)	1204,75
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>Pn</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	10,8653(12); 15,9021(16); 14,3544(15)
β (°)	92,298(4)
<i>V</i> (Å ³)	2478,2(5)
<i>Z</i>	2
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,78
Kristallmaße (mm)	0,16 × 0,09 × 0,02
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	7032
Unabhängige Reflexe	7032
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5576
<i>R</i> _{int}	0,076
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,043; 0,077; 1,01
Parameterzahl	621

**(trans)-16^{CN}**

Dateiname	is_sl6362.cif
Summenformel	C ₅₃ H ₅₂ BN ₇ OP ₂ RuSW·CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht (g/mol)	1289,68
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	12,2263(4); 10,7043(4); 41,0020(14)
β (°)	95,755(1)
<i>V</i> (Å ³)	5339,0(3)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,68
Kristallmaße (mm)	0,49 × 0,22 × 0,07
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	14104
Unabhängige Reflexe	14104
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	11598
<i>R</i> _{int}	0,044
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,048; 0,094; 1,10
Parameterzahl	646

**(cis)-16^F**

Dateiname	is_slfwpsru1.cif
Summenformel	C ₅₃ H ₅₂ BFN ₆ OP ₂ RuSW
Molekulargewicht (g/mol)	1197,73
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>Pn</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	10,9410(7); 15,4822(10); 14,2305(8)
β (°)	91,817(2)
<i>V</i> (Å ³)	2409,3(3)
<i>Z</i>	2
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,86
Kristallmaße (mm)	0,20 × 0,13 × 0,06
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	55697
Unabhängige Reflexe	19146
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	16292
<i>R</i> _{int}	0,039
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,030; 0,052; 0,80
Parameterzahl	611

**(trans)-16^F**

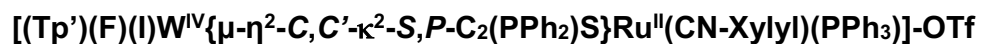
Dateiname	is_sl7652.cif
Summenformel	C ₅₃ H ₅₂ BFN ₆ OP ₂ RuSW
Molekulargewicht (g/mol)	1197,73
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	11,0617(15); 16,830(2); 26,258(4)
β (°)	94,763(3)
<i>V</i> (Å ³)	4871,6(12)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,83
Kristallmaße (mm)	0,19 × 0,15 × 0,13
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	113480
Unabhängige Reflexe	17611
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	16205
<i>R</i> _{int}	0,038
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,025; 0,057; 1,12
Parameterzahl	610

**(trans)-16^{SPh}**

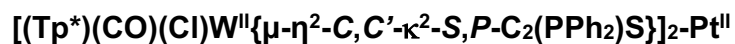
Dateiname	is_sl483.cif
Summenformel	C ₅₉ H ₅₇ BN ₆ OP ₂ RuS ₂ W·C ₅ H ₁₂
Molekulargewicht (g/mol)	1360,04
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	11,7768(15); 25,577(3); 19,974(3)
β (°)	97,432(3)
<i>V</i> (Å ³)	5966,1(13)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2,35
Kristallmaße (mm)	0,33 × 0,06 × 0,06
Gerät	Bruker Apex Kappa-II-CCD
Gemessene Reflexe	74598
Unabhängige Reflexe	15845
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	10259
<i>R</i> _{int}	0,126
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,067; 0,145; 1,09
Parameterzahl	712

**17**

Dateiname	kh461.cif
Summenformel	C ₄₄ H ₄₆ BiN ₇ OPRuSW
Molekulargewicht (g/mol)	1174,54
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur (K)	123
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	10,4324(5); 22,3782(10); 19,3154(9)
β (°)	104,841(2)
<i>V</i> (Å ³)	4358,9(4)
<i>Z</i>	4
Strahlungstyp	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	3,82
Kristallmaße (mm)	0,41 × 0,29 × 0,26
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	147002
Unabhängige Reflexe	15752
Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	14079
<i>R</i> _{int}	0,034
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]; <i>wR</i> (<i>F</i> ²); <i>S</i>	0,029; 0,069; 0,98
Parameterzahl	523

**17-Zersetzungsprodukt nach Oxidation**

Dateiname	kh_sl305.cif
Summenformel	$0,89\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{BF}_4\text{IN}_7\text{O}_3\text{PRuS}_2\text{W}\cdot 0,11\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{BF}_5\text{N}_7\text{O}_3\text{PRuS}_2\text{W}$
Molekulargewicht (g/mol)	1302,26
Kristallsystem; Raumgruppe	Triklin; $P\bar{1}$
Temperatur (K)	123
$a; b; c$ (Å)	12,714(6); 12,986(6); 15,921(8)
$\alpha; \beta; \gamma$ (°)	104,194(19); 108,175(16); 92,97(2)
V (Å ³)	2397,6(19)
Z	2
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	3,54
Kristallmaße (mm)	0,27 × 0,19 × 0,05
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	103922
Unabhängige Reflexe	15267
Reflexe mit $[I > 2\sigma(I)]$	11903
R_{int}	0,052
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]; wR(F^2); S$	0,043; 0,109; 1,09
Parameterzahl	640

**21**

Dateiname	is_sl800x2.cif
Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}_2\text{W}_2 \cdot 9\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molekulargewicht (g/mol)	2499,69
Kristallsystem; Raumgruppe	Monoklin; $P2_1/n$
Temperatur (K)	123
a ; b ; c (Å)	16,2834(5); 37,9956(9); 17,2732(5)
β (°)	111,487(1)
V (Å ³)	9944,2(5)
Z	4
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	3,91
Kristallmaße (mm)	0,25 × 0,12 × 0,06
Gerät	Bruker D8 QUEST
Gemessene Reflexe	125299
Unabhängige Reflexe	15596
Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	11022
R_{int}	0,114
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$; $wR(F^2)$; S	0,071; 0,171; 1,05
Parameterzahl	838

8 Literaturverzeichnis

- [1] a) H. W. Sternberg, H. Greenfield, R. A. Friedel, J. Wotiz, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1457–1458; b) H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 120–124.
- [2] R. Markby, I. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton, H. W. Sternberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6529–6533.
- [3] R. S. Dickson, D. B.W. Yawney, *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 77.
- [4] P. L. Pauson, I. U. Khand, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1977**, 295, 2–14.
- [5] D. R. Carbery, W. J. Kerr, D. M. Lindsay, J. S. Scott, S. P. Watson, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 3235–3239.
- [6] I. Ott, B. Kircher, R. Gust, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 485–489.
- [7] I. Ott, K. Schmidt, B. Kircher, P. Schumacher, T. Wiglenda, R. Gust, *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 622–629.
- [8] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1047–1058.
- [9] T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, 26, 247–249.
- [10] B. Hessen, A. Meetsma, F. van Bolhuis, J. H. Teuben, G. Helgesson, S. Jagner, *Organometallics* **1990**, 9, 1925–1936.
- [11] K. D. J. Parker, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2015**, 34, 2037–2047.
- [12] G. Wilke, G. Herrmann, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 693–694.
- [13] E. O. Greaves, C. J. L. Lock, P. M. Maitlis, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 3879–3891.
- [14] C. Müller, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, 21, 1190–1196.
- [15] M. D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4817–4829.
- [16] L. Rocchigiani, J. Fernandez-Cestau, G. Agonigi, I. Chambrier, P. H. M. Budzelaar, M. Bochmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13861–13865.
- [17] C. P. Casey, J. T. Brady, T. M. Boller, F. Weinhold, R. K. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12500–12511.
- [18] D. L. Reger, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 229–235.

- [19]C. M. Older, J. M. Stryker, *Organometallics* **2000**, 19, 2661–2663.
- [20]K. E. Schwiebert, J. M. Stryker, *Organometallics* **1993**, 12, 600–602.
- [21]T. Nishikawa, H. Shinokubo, K. Oshima, *Tetrahedron* **2003**, 59, 9661–9668.
- [22]M. J. Cowley, J. M. Lynam, J. M. Slattery, *Dalton Trans.* **2008**, 4552–4554.
- [23]K. Okamoto, Y. Omoto, H. Sano, K. Ohe, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 10926–10929.
- [24]J. P. H. Charmant, J. Gómez, A. G. Orpen, L. R. Falvello, J. Forníes, A. Rueda, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Chem. Commun.* **1999**, 2045–2046.
- [25]J. L. Templeton in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **1989**.
- [26]K. H. Dötz, J. Mühlemeier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 21, 929.
- [27]D. P. Tate, J. M. Augl, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2174–2175.
- [28]D. P. Tate, J. M. Augl, W. M. Ritchey, B. L. Ross, J. G. Grasselli, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3261–3265.
- [29]R. M. Laine, R. E. Moriarty, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1402–1403.
- [30]F.-W. Grevels, J. Jacke, R. Goddard, C. W. Lehmann, S. Özkar, S. Saldamli, *Organometallics* **2005**, 24, 4613–4623.
- [31]P. Umland, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3580–3586.
- [32]a) J. L. Davidson, G. Vasapollo, *Polyhedron* **1983**, 2, 305–308; b) J. L. Davidson, G. Vasapollo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2239.
- [33]J. W. McDonald, W. E. Newton, C.T.C. Creedy, J. L. Corbin, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 92, C25-C27.
- [34]B. C. Ward, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1532–1538.
- [35]J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2531.
- [36]P. S. Braterman, J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 241–245.
- [37]H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 149–163.
- [38]S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 588–595.
- [39]D. M. Schuster, J. L. Templeton, *Organometallics* **1998**, 17, 2707–2715.
- [40]K.-B. Shiu, L.-Y. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 348, 357–360.
- [41]C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3825–3830.
- [42]S. G. Feng, A. S. Gamble, C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, 10, 3504–3512.

- [43]C. J. Adams, I. M. Bartlett, S. Carlton, N. G. Connelly, D. J. Harding, O. D. Hayward, A. G. Orpen, E. Patron, C. D. Ray, P. H. Rieger, *Dalton Trans.* **2007**, 62–72.
- [44]D. S. Frohnapfel, S. Reinartz, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1998**, *17*, 3759–3769.
- [45]M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem.*, *10*, 247–422.
- [46]W. W. Seidel, M. J. Meel, M. Schaffrath, T. Pape, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 3526–3532.
- [47]W. W. Seidel, M. Schaffrath, M. J. Meel, T. Hamilton, S. C. Ariza, T. Pape, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2007**, *62*, 791–798.
- [48]W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7976–7979.
- [49]W. W. Seidel, M. J. Meel, D. Schallenberg, T. Pape, A. Villinger, D. Michalik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5523–5528.
- [50]K. Altenburger, J. Semmler, P. Arndt, A. Spannenberg, M. J. Meel, A. Villinger, W. W. Seidel, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4258–4267.
- [51]W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4791–4800.
- [52]W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Chem. Commun.* **2006**, 3999–4000.
- [53]W. W. Seidel, W. Dachtler, J. Semmler, M. Tänzler, M. Folk, A. Villinger, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 14702–14711.
- [54]K. Helmdach, J. Rüger, A. Villinger, W. W. Seidel, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2616–2619.
- [55]J. Rüger, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2017**.
- [56]J. Rüger, C. Timmermann, A. Villinger, W. W. Seidel, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 9270–9279.
- [57]K. Helmdach, S. Dörk, A. Villinger, W. W. Seidel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11140–11144.
- [58]K. Helmdach, S. Ludwig, A. Villinger, D. Hollmann, J. Kösters, W. W. Seidel, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5894–5897.
- [59]K. Helmdach, A. Villinger, W. W. Seidel, *Organometallics* **2017**, *36*, 4844–4853.
- [60]Reppe, W., Schweckendiek, W. J., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 104–116.
- [61]J. H. Downing, M. B. Smith, *Phosphorus Ligands*.
- [62]K. Issleib, D.-W. Müller, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 3175–3182.

- [63]R. J. Burt, J. Chatt, W. Hussain, G.J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 203–206.
- [64]Chatt, J., & Hart, F. A., *J. Chem. Soc.* **1960**, 1378–1389.
- [65]M. Iwamoto, S. Yuguchi, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 4290–4291.
- [66]C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956–2965.
- [67]C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299–304.
- [68]M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1099–1118.
- [69]Z. Freixa, M. S. Beentjes, G. D. Batema, C. B. Dieleman, G. P. F. van Strijdonck, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, J. Fraanje, K. Goubitz, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1284–1287.
- [70]A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932–7934.
- [71]M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3889–3890.
- [72]M. T. Reetz, Y. Fu, A. Meiswinkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1412–1415.
- [73]N. Avarvari, K. Kiracki, R. Llusar, V. Polo, I. Sorribes, C. Vicent, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1894–1904.
- [74]T. Hayashi, M. Konishi, K.-i. Yokota, M. Kumada, *Chem. Lett.* **1980**, 9, 767–768.
- [75]A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4062–4066.
- [76]H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Top. Catal.* **2002**, 19, 3–16.
- [77]K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467–4470.
- [78]R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874–922.
- [79]W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290–1309.
- [80]E. Zuidema, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Bo, *Organometallics* **2005**, 24, 3703–3710.
- [81]D. B. Damon, R. W. Dugger, S. E. Hubbs, J. M. Scott, R. W. Scott, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, 10, 472–480.
- [82]S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 191–205.
- [83]P. Bertus, F. Fécourt, C. Bauder, P. Pale, *New J. Chem.* **2004**, 28, 12–14.

- [84] J. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 199, 89–158.
- [85] G. Schwarzenbach, *Chemicke Zvesti.* **1965**, 19, 200–208.
- [86] Kosolapoff G. M., *Organophosphorus compounds.*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1950**.
- [87] G. Degischer, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1966**, 49, 1927–1931.
- [88] K. Issleib, F. Ungváry, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1967**, 22, 1238–1242.
- [89] J. Weinstock, B. M. Sutton, G. Y. Kuo, D. T. Walz, M. J. DiMartino, *J. Med. Chem.* **1974**, 17, 139–140.
- [90] J. Chatt, J. R. Dilworth, J. A. Schmutz, J. A. Zubieta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1595.
- [91] P. J. Blower, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, B. D. Neaves, F. B. Normanton, J. Hutchinson, J. A. Zubieta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2647.
- [92] G. S. White, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1499–1503.
- [93] G. S. White, D. W. Stephan, *Organometallics* **1987**, 6, 2169–2175.
- [94] K. Issleib, K.-D. Franze, *J. Prakt. Chem.* **1973**, 315, 471–482.
- [95] K. Issleib, W. Gans, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 116–130.
- [96] G. V. Romanov, T. Y. Ryzhikova, A. N. Pudovik, *Russ. Chem. Bull.* **1984**, 33, 1932–1933.
- [97] E. Block, G. Ofori-Okai, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2327–2329.
- [98] J. R. Dilworth, Y. Zheng, S. Lu, Q. Wu, *Transition Met. Chem.* **1992**, 17, 364–368.
- [99] P. Fernández, A. Sousa-Pedrares, J. Romero, M. L. Durán, A. Sousa, P. Pérez-Lourido, J. A. García-Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 814–823.
- [100] H.-C. Chang, Y.-C. Hsu, C.-H. Chen, T.-S. Kuo, W.-Z. Lee, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 20808–20811.
- [101] J. Dilworth, A. Hutson, J. Zubieta, Q. Chen, *Transition Met. Chem.* **1994**, 19.
- [102] D. A. Evans, K. R. Campos, J. S. Tedrow, F. E. Michael, M. R. Gagné, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7905–7920.
- [103] D. A. Evans, F. E. Michael, J. S. Tedrow, K. R. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3534–3543.
- [104] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 2957–2971.
- [105] T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 268, 23–40.

- [106] T. Bally, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 165–166.
- [107] G. Poneti, L. Poggini, M. Mannini, B. Cortigiani, L. Sorace, E. Otero, P. Saintavit, A. Magnani, R. Sessoli, A. Dei, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2268–2274.
- [108] A. Dei, L. Sorace, *Appl. Magn. Reson.* **2010**, 38, 139–153.
- [109] L. W. Jones, *Science* **1917**, 46, 493–502.
- [110] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4951–4957.
- [111] J. Bendix, K. M. Clark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2748–2752.
- [112] A. Sasmal, E. Garribba, C. J. Gómez-García, C. Desplanches, S. Mitra, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15958–15967.
- [113] a) P. Gütllich, A. Dei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2734–2736; b) A. A. Zolotukhin, M. P. Bubnov, A. V. Arapova, G. K. Fukin, R. V. Rumyantsev, A. S. Bogomyakov, A. V. Knyazev, V. K. Cherkasov, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 14751–14754; c) G. Poneti, M. Mannini, L. Sorace, P. Saintavit, M.-A. Arrio, E. Otero, J. C. Cezar, A. Dei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1954–1957.
- [114] S. Patra, B. Sarkar, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6469–6473.
- [115] F. F. Puschmann, J. Harmer, D. Stein, H. Rüegger, B. de Bruin, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 385–389.
- [116] Y. Shimazaki, T. Yajima, F. Tani, S. Karasawa, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2559–2568.
- [117] a) I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, E. V. Baranov, A. S. Shavyrin, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2355–2357; b) I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10584–10587.
- [118] E. Derat, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8185–8198.
- [119] B. Li, Y.-M. Zhao, A. Kirchon, J.-D. Pang, X.-Y. Yang, G.-L. Zhuang, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 6822–6826.
- [120] C. Carbonera, A. Dei, J.-F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3136–3138.
- [121] M. Dürr, J. Klein, A. Kahnt, S. Becker, R. Puchta, B. Sarkar, I. Ivanović-Burmazović, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 14912–14925.
- [122] H.-J. Himmel, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, 481, 56–68.
- [123] S. Wiesner, A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. - Eur. J.* **2016**, 22, 10438–10445.

- [124] D. F. Schrepp, S. Leingang, M. Schnurr, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. - Eur. J.* **2017**, 23, 13607–13611.
- [125] A. Ziesak, L. Steuer, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 9430–9441.
- [126] F. Paul, W. E. Meyer, L. Toupet, H. Jiao, J. A. Gladysz, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9405–9414.
- [127] M. I. Bruce, K. Costuas, T. Davin, B. G. Ellis, J.-F. Halet, C. Lapinte, P. J. Low, M. E. Smith, B. W. Skelton, L. Toupet et al., *Organometallics* **2005**, 24, 3864–3881.
- [128] E. C. Fitzgerald, A. Ladjarafi, N. J. Brown, D. Collison, K. Costuas, R. Edge, J.-F. Halet, F. Justaud, P. J. Low, H. Meghezzi et al., *Organometallics* **2011**, 30, 4180–4195.
- [129] J.-X. Hu, L. Luo, X.-J. Lv, L. Liu, Q. Liu, Y.-K. Yang, C.-Y. Duan, Y. Luo, T. Liu, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 7771–7776.
- [130] T. W. Crane, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1999**, 18, 1897–1903.
- [131] W. W. Seidel, M. J. Meel, T. Lügger, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **2007**, 62, 669–674.
- [132] H. Choi, W. Chen, A. Aistars, A. J. Lough, J. B. Sheridan, *Organometallics* **2006**, 25, 2574–2577.
- [133] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, 22, 884–900.
- [134] J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, 53, 1845–1846.
- [135] P. M. Treichel, K. P. Wagner, H. J. Mueh, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 86, C13–C16.
- [136] A. Mezzetti, C. Becker, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 2686–2703.
- [137] K. Helmdach, *Dissertationsschrift*, Universität Rostock, Rostock, **2017**.
- [138] A. F. Hill, R. Y. Kong, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 759–762.
- [139] H. P. Lane, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2, 3249–3256.
- [140] A. Kondoh, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2010**, 12, 1476–1479.
- [141] M.-L. Schirmer, S. Jopp, J. Holz, A. Spannenberg, T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 26–29.

- [142] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [143] K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5867–5869.
- [144] N. G. Boki, Y. V. Gatilov, Y. T. Struchkov, N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, 213–219.
- [145] S. W. Ragsdale, M. Kumar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2515–2540.
- [146] S. G. Feng, L. Luan, P. White, M. S. Brookhart, J. L. Templeton, C. G. Young, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2582–2584.
- [147] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 0, 2753–2757; b) D. F. Evans, G. V. Fazakerley, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc., A* **1971**, 1931.
- [148] C. C. Lu, C. T. Saouma, M. W. Day, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4–5.
- [149] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 3199–3204.
- [150] T. W. Crane, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1081–1091.
- [151] R. K. Kawade, D. B. Hupke, R.-J. Lin, R.-S. Liu, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 6625–6628.
- [152] T. Matsumoto, K. Ohkubo, K. Honda, A. Yazawa, H. Furutachi, S. Fujinami, S. Fukuzumi, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9258–9267.
- [153] Stephan Ludwig, *Masterarbeit*, Universität Rostock, Rostock, **2016**.
- [154] J. L. Templeton, R. S. Herrick, J. R. Morrow, *Organometallics* **1984**, 3, 535–541.
- [155] Kotsinakis, A., Kyriacou, G. & Lambrou, C., *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 613.
- [156] B. N. Storhoff, H. C. Lewis Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 23, 1–29.
- [157] A. Erxleben, I. Mutikainen, B. Lippert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3667.
- [158] J. L. Cross, A. D. Garrett, T. W. Crane, P. S. White, J. L. Templeton, *Polyhedron* **2004**, 23, 2831–2840.
- [159] C. J. Adams, A. Baber, S. Boonyuen, N. G. Connelly, B. E. Diosdado, A. Kantacha, A. G. Orpen, E. Patrón, *Dalton Trans.* **2009**, 9746–9758.
- [160] W. Strohmeier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 730–737.
- [161] C. Bruneau, J.-L. Renaud, B. Demerseman, *Chem. - Eur. J.* **2006**, 12, 5178–5187.
- [162] G. B. Deacon, J. M. Patrick, B. W. Skelton, N. C. Thomas, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 929.

- [163] F. M. Hamann, *Bachelorarbeit*, Universität Rostock, Rostock, **2019**.
- [164] R. S. Iyer, G. H. Kuo, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5898–5900.
- [165] D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3777–3778.
- [166] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4019–4022.
- [167] D. W. Allen, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 51.
- [168] U. Beckmann, D. Süslüyan, P. C. Kunz, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2011**, 186, 2061–2070.
- [169] P. Thiem, *Masterarbeit*, Universität Rostock, Rostock, **2019**.
- [170] W. A. Henderson, C. A. Streuli, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5791–5794.
- [171] A. J. Carty, A. Efraty, *Chem. Commun.* **1968**, 0, 1559–1561.
- [172] R. K. Hocking, T. W. Hambley, *Organometallics* **2007**, 26, 2815–2823.
- [173] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4450–4455.
- [174] a) P. Gigler, B. Bechlars, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1589–1596; b) D. A. Lightner, B. V. Crist, *Spectrochim. Acta, Part A* **1982**, 38, 867–870.
- [175] T. Sakamoto, M. Shiraiwa, Y. Kondo, H. Yamanaka, *Synthesis* **1983**, 1983, 312–314.
- [176] J. Moon, M. Jeong, H. Nam, J. Ju, J. H. Moon, H. M. Jung, S. Lee, *Org. Lett.* **2008**, 10, 945–948.
- [177] W. Dachtler, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2013**.
- [178] M. B. Wells, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, 16, 1857–1864.
- [179] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 385–415.
- [180] W. D. Jones, W. P. Kosar, *Organometallics* **1986**, 5, 1823–1829.
- [181] N. Pardemann, *Bachelorarbeit*, Universität Rostock, Rostock, **2017**.
- [182] S. O. Grim, W. McFarlane, *Nature* **1965**, 208, 995–996.
- [183] G. H. Fuller, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1976**, 5, 835–1092.
- [184] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2704–2710.
- [185] a) R. J. Beattie, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **2016**, 35, 32–38; b) P. M. Treichel, D. A. Komar, P. J. Vincenti, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1984**, 14, 383–400.

- [186] A. G. Furneaux, N. A. Piro, R. Hernández Sánchez, K. M. Gramigna, N. Fey, M. J. Robinson, W. S. Kassel, C. Nataro, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 4819–4827.
- [187] P. Munshi, R. Samanta, G. Kumar Lahiri, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 586, 176–183.
- [188] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 1307–1375.
- [189] a) M. Reiners, D. Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 388–400; b) T. Kienz, C. Förster, K. Heinze, *Organometallics* **2014**, 33, 4803–4812.
- [190] H. J. Jodl, W. Loewen, D. Griffith, *Solid State Commun.* **1987**, 61, 503–506.
- [191] H. Sun, S. G. DiMagno, *TBAF Fluorination for Preparing Alkyl Fluorides*, 115.
- [192] A. J. Lupinetti, G. Frenking, S. H. Strauss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2113–2116.
- [193] T. Schaefer, J. D. Baleja, G. H. Penner, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 2471–2475.
- [194] M. J. H. van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique*, **1884**.
- [195] T. Koopmans, *Physica* **1934**, 1, 104–113.
- [196] A. Coto, I. de los Ríos, M. J. Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4309–4314.
- [197] Malte-Joseph Reihwald, *Bachelorarbeit*, Universität Rostock, Rostock, **2019**.
- [198] a) N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soborofe, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, 32, 962–963; b) P. F. Barron, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. Oddy, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1987**, 40, 1545.
- [199] L. G. Vaughan, W. A. Sheppard, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, 739–742.
- [200] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, E. Fernandez, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1971–1976.
- [201] J. S. Kim, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4115–4123.
- [202] R. D. Lai, A. Shaver, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 477–480.
- [203] F. Yamashita, H. Kuniyasu, J. Terao, N. Kambe, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1399–1404.
- [204] M. S. Hannu, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, M. Ahlgén, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 397–399.

- [205] A. Giraudeau, P. Lemoine, M. Gross, P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202, 455–468.
- [206] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 298, 97–102.
- [207] C. G. Atwood, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5477–5485.
- [208] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2015**, 71, 3–8.

